

Analyse der Verluste organischer Donor/Akzeptor-Solarzellen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

vorgelegt von

Mark Alexander Gruber

2014



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Brütting
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Mündliche Prüfung: 15.12.2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen organischer Solarzellen	5
2.1	Organische Halbleiter	5
2.2	Organische Solarzellen	8
2.3	Kenngrößen organischer Solarzellen	10
2.4	Architektur von Donor/Akzeptor Solarzellen	15
3	Materialien	17
3.1	Donoren	18
3.1.1	Diindenoperylen (DIP)	18
3.1.2	Tetraphenyl-Dibenzo-Periflanthen (DBP)	19
3.2	Akzeptoren	20
3.2.1	C ₆₀	20
3.2.2	Phenyl-C ₆₁ -Butylsäure-Methyl-Ester (PCBM)	21
3.2.3	C ₇₀	21
3.3	Exzitonen-Blocker	21
3.3.1	bis[N-Naphthyl-N-phenylamino]biphenyl (α -NPD)	21
3.3.2	Bathocuproin (BCP)	22
3.4	Ladungsträger-Injektoren	22
3.4.1	Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)	22
3.4.2	Molybdän(VI)-oxid (MoO ₃)	23
3.4.3	Ethoxiliertes Polyethylenimin (PEIE)	23
4	Experimentelle Methoden	25
4.1	Methoden zur Schichtdeposition	25
4.1.1	Thermisches Verdampfen	25
4.1.2	Rotationsbeschichtung	27
4.1.3	Probenherstellung	28
4.2	Charakterisierungsmethoden	30
4.2.1	Rasterkraftmikroskopie	30

4.2.2	Reflektometrie	31
4.2.3	Photothermische Deflektionsspektroskopie	33
4.2.4	Röntgenreflektometrie	34
4.2.5	Elektrische Charakterisierung	35
5	Thermodynamisches Effizienzlimit von Donor/Akzeptor-Solarzellen	37
5.1	Das Shockley-Queisser Limit	37
5.2	Modifikation für Donor/Akzeptor Solarzellen	46
5.3	Anpassungen der Theorie für reale Solarzellen	54
5.4	Anwendung der Theorie auf das Modellsystem DIP/C ₆₀	57
6	Einfluss der Morphologie auf DIP/C₆₀ Solarzellen	65
6.1	Morphologie von DIP/C ₆₀ -Schichten	67
6.1.1	GISAXS	67
6.1.2	Aufbau der Proben	67
6.1.3	Diskussion	68
6.2	DIP/C ₆₀ Solarzellen	75
7	Kurzschlussstromerhöhung durch stärkere Absorber und Exzitonen-Blocker	79
8	Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen	85
8.1	Optische Simulationen	86
8.1.1	Snell'sches Gesetz und Fresnel-Gleichungen	86
8.1.2	Transfer-Matrix Formalismus	91
8.2	Propagierende Oberflächenplasmonen an glatten Grenzflächen	94
8.2.1	Dispersionsrelation	94
8.2.2	Prismen-Kopplung	99
8.2.3	Nahfeld-Kopplung	102
8.2.4	Experimenteller Nachweis von Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen	107
8.3	Propagierende Oberflächenplasmonen an Gitterstrukturen	116
8.3.1	Dispersionsrelation	117
8.3.2	Nanokugellithografie	119
8.3.3	Oberflächenplasmonen an nano-strukturierten Alq ₃ /Ag Grenzflächen	122
8.3.4	Solarzellen mit Gold-Lochelektrode	126
8.4	Lokalisierte Oberflächenplasmonen	131
8.4.1	Resonanz in Subwellenlängen-Metallpartikeln	131
8.4.2	Zufällig verteilte Gold-Nanopartikel	134
8.4.3	Integration in organische Solarzellen	137
9	Zusammenfassung und Ausblick	145

Literaturverzeichnis	151
Publikationen	171

Kapitel 1

Einleitung

In Deutschland ist im Jahr 2000 das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in Kraft getreten, welches den Ausbau regenerativer Energien in Deutschland regelt. Dabei ist Ziel dieses Gesetzes, bis 2050 einen Anteil von 80% der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien zu gewinnen. Mit den Zwischenzielen von 40 – 45% bis 2025 und 55 – 60% bis 2035, ist Deutschland mit derzeit 23,4% (Stand 2013)¹ auf einem guten Weg, dieses Ziel zu erreichen (siehe Abbildung 1.1).

Die Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien ist derzeit jedoch noch sehr teuer und somit steigt im Zuge der Umstellung die finanzielle Belastung der Haushalte. Um die Energiewende bezahlbar zu gestalten, ist es daher notwendig die Kosten für die Herstellung regenerativer Energiegewinnungsanlagen zu senken und die Lebensdauer und Effizienz zu steigern.

Die Photovoltaik spielt dabei eine immer größer werdende Rolle,¹ wobei auf dem Weg für

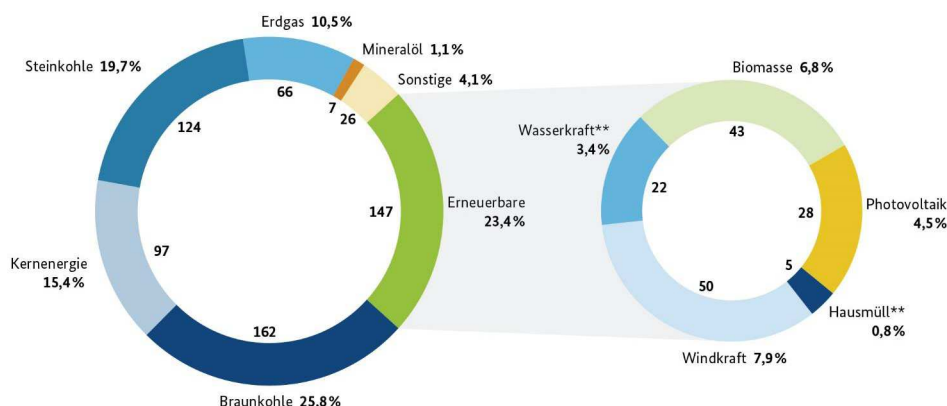


Abbildung 1.1: Bruttostromerzeugung in Deutschland 2013 (insgesamt 629 TWh).^{1,2}

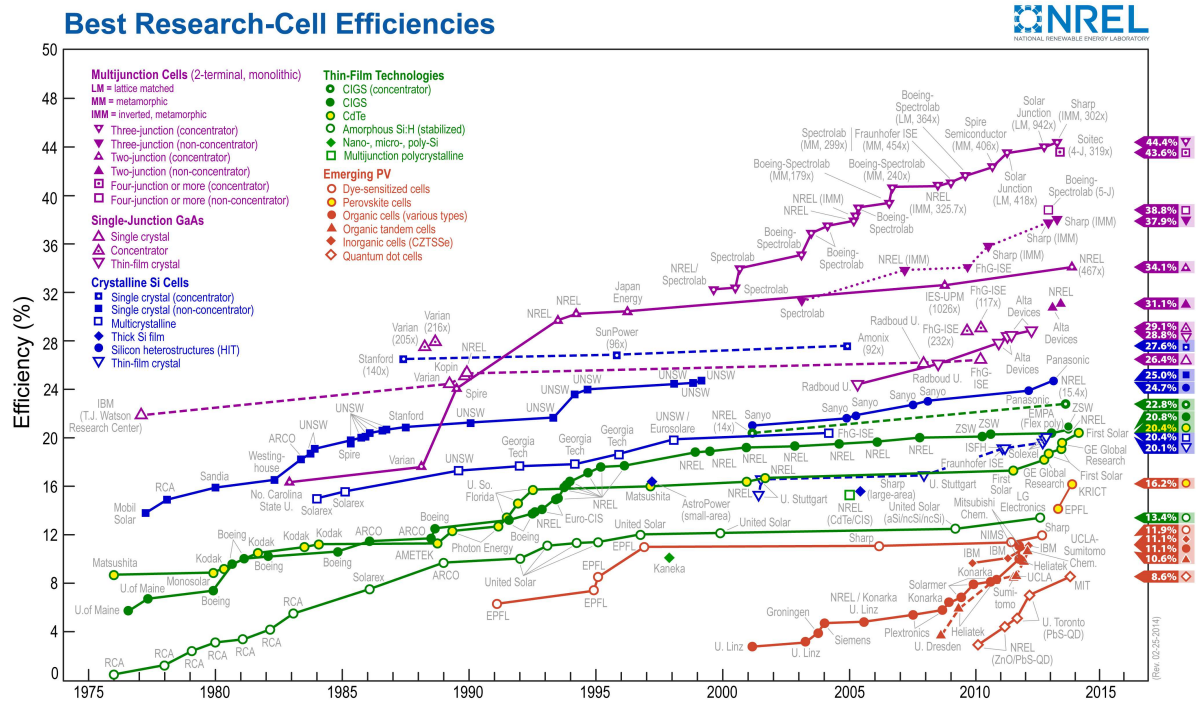


Abbildung 1.2: Zeitlicher Verlauf der Effizienz-Entwicklung photovoltaischer Technologien.⁴

eine kostengünstigere Variante die organische Photovoltaik in den letzten Jahren in den Fokus gerückt ist. Durch die Verwendung sehr dünner Schichten ist dabei der Materialaufwand deutlich geringer als im Fall von Silizium-Solarzellen. Zudem verspricht man sich von der Verwendung rein organischer Materialien günstigere Ausgangsstoffe und eine bessere Umweltverträglichkeit. Bisher erreichen organische Solarzellen allerdings noch nicht die Wirkungsgrade ihrer anorganischen Pendanten (vgl. Abbildung 1.2). Zudem weisen sie sich durch geringere Lebenszeiten aus. Sollen Lebenszeiten von kommerziell erhältlichen anorganischen Solarzellen erreicht werden, müssen teure Verkapselungen verwendet werden, welche den finanziellen Vorteil nicht aufrecht erhalten können.³ Dazu ist die Weiterentwicklung von Verkapselungs-Materialien notwendig. Aber auch die Forschung an Absorber-Materialien, die einerseits mehr Photonen in Ladungsträger umwandeln und andererseits die vorhandene Energie besser ausnutzen, spielt eine zentrale Rolle. Die immer neuen Effizienz-Rekordwerte (derzeit 11,1%,⁴ siehe Abbildung 1.2) organischer Solarzellen in den letzten Jahren nähern sich den Wirkungsgraden von anorganischen Solarzellen immer mehr an, womit eine Markteinführung in nahe Zukunft rückt. Neben der Verwendung im Gebiet der anorganischen Solarzellen, d. h. in Großanlagen und auf Häuserdächern, ergeben sich für organische Solarzellen jedoch auch weitere Anwendungsgebiete. Durch das Dünnschicht-Verfahren sind flexible Bauteile möglich, welche sich in Architektur und Fahrzeugbau integrieren lassen. Dazu kommt, dass sich organische Solarzellen auch semi-transparent fertigen lassen und weiterhin hohe Effizienzen, von bis zu 7,7%, aufweisen.⁵

Neben der Erforschung neuer Materialien ist für die organische Photovoltaik von zen-

traler Bedeutung, grundlegende Prozesse zu verstehen, um die Optimierung gezielter vorantreiben zu können. Zum Beispiel beeinflusst die Morphologie die Kenngrößen der Solarzelle. So kann über bestimmte Herstellungsprozesse großer Einfluss auf die Effizienz der Solarzelle genommen werden, ohne Änderung deren grundsätzlicher Zusammensetzung. Auch Prozesse, wie die Anregung von Oberflächenplasmonen an Metall-Elektroden, können zu einer Änderung der Effizienz, im Speziellen dem Kurzschlussstrom, führen, wobei die Orientierung der angrenzenden Absorber-Moleküle eine entscheidende Rolle spielt. Um zu erfahren, wohin die Optimierung in einem Materialsystem gehen kann, ist es wichtig zu wissen, wo sich das Limit einer bestimmten Kenngröße befindet und welche Verlustkanäle dominieren. Mit einer thermodynamischen Abschätzung kann das theoretische Limit einer organischen Solarzelle berechnet werden. Damit lässt sich die Vorgehensweise für die weitere Verbesserung organischer Solarzellen leichter koordinieren. Diesen Themen widmet sich im Verlauf der Arbeit jeweils ein Kapitel. Die Veränderung der Morphologie und die Anregung von Oberflächenplasmonen soll dabei hauptsächlich zur Erhöhung des Kurzschlussstroms genutzt werden.

Kapitel 2

Grundlagen organischer Solarzellen

Dieses Kapitel und die zwei darauf folgenden orientieren sich stark an der eigenen unveröffentlichten Diplomarbeit "Morphologische und elektrische Charakterisierung von organischen Solarzellen auf der Basis von Diindenoperylen und C₆₀".⁶ Sie können als überarbeitete sowie ergänzte und angepasste Form derselbigen angesehen werden. Grundlagen mit speziellem Bezug auf einzelne Kapitel werden zu Beginn in eigenen Unterkapiteln eingeführt.

2.1 Organische Halbleiter

Der Aufbau organischer Moleküle besteht im Wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Durch die fast beliebige Kombinationsmöglichkeit und Anzahl der Atome ist die Vielfalt organischer Moleküle nahezu unbegrenzt. Der Einbau von Heteroatomen wie Sauerstoff und Stickstoff führt zu einer weiteren Erhöhung möglicher Molekül-Varianten. Dabei gibt es eine Unterteilung in Unterklassen, abhängig von der Größe und dem Aufbau. Kleine Moleküle zeichnen sich durch eine Molekülmasse $< 10.000 \text{ g/mol}$ aus. Darüber spricht man von Makromolekülen. Eine Aneinanderreihung von kleinen identischen Subeinheiten wird als Polymer bezeichnet.

Alle diese Verbindungen zeichnen sich i. A. durch ihren isolierenden Charakter aus. Eine Subklasse zeigt jedoch Halbleitereigenschaften. Dazu sind konjugierte π -Elektronen nötig, d. h. alternierende Einfach- und Doppelbindungen der C-Atome. Zur Konjugation kann es kommen, wenn benachbarte C-Atome sp^2 -hybridisiert sind, wobei das s- und zwei p-Orbitale (p_x und p_y) entarten. Sie bilden mit drei benachbarten Atomen eine σ -Bindung aus. Das p_z -Orbital steht senkrecht aus der Ebene der planaren sp^2 -Orbitale heraus und bildet mit benachbarten sp^2 -hybridisierten C-Atomen durch Überlapp der π -Orbitale eine Doppelbindung aus. Der Zugewinn an Bindungsenergie ist im Vergleich zur σ -Bindung jedoch relativ gering und bewegt sich im Bereich weniger eV. Wird eines der

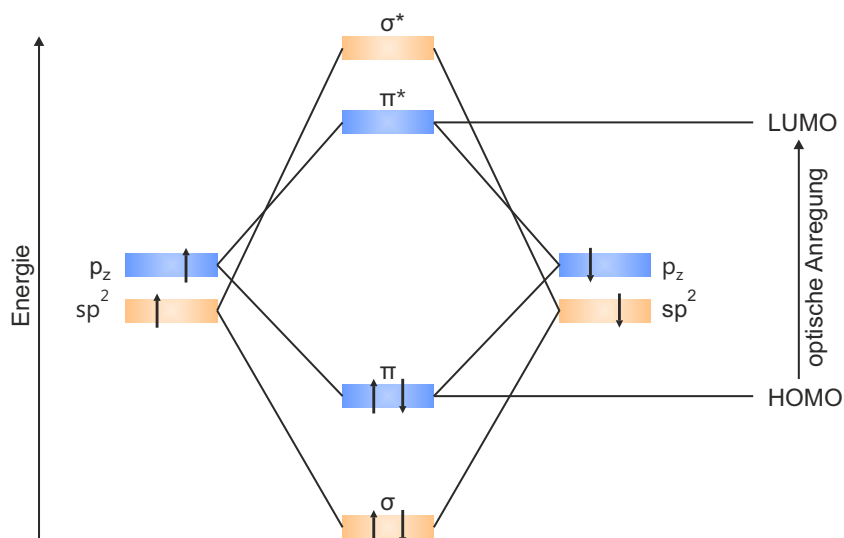


Abbildung 2.1: σ - und π -Bindung zweier sp^2 -hybridisierter C-Atome. Der kleinste elektronische Übergang liegt zwischen dem π - und dem π^* -Orbital.

Elektronen angeregt, z. B. durch Licht mit passender Energie, wird es vom bindenden π -Orbital in das antibindende π^* -Orbital angehoben (siehe Abbildung 2.1). Die beiden beschriebenen Orbitale des Moleküls werden auch als höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO, von engl. "highest occupied molecular orbit") und niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO, von engl. "lowest unoccupied molecular orbit") bezeichnet.

Die Materialien, die in organischen Solarzellen verwendet werden, zeigen Anregungsenergien im Bereich des sichtbaren Lichts und sind deshalb Farbstoffe.

Die intermolekulare Bindung im Festkörper wird durch die Van-der-Waals-Kräfte bestimmt, wobei hauptsächlich die außenliegenden π -Orbitale für den Zusammenhalt verantwortlich sind. Aus diesem Grund können sich nur in reinsten Einkristallen Bänder ausbilden, welche jedoch nur eine kleine energetische Ausdehnung von etwa 0,1 eV aufweisen.⁷ Durch Injektion oder Absorption entstehende Ladungsträger und ihre polarisierten Umgebungen heißen Polaronen, welche sich im Kristall auf Transportniveaus bewegen können. Diese Niveaus unterscheiden sich energetisch um den Betrag der Polarisationsenergie $P_{e/h}$ von denen ionisierter Moleküle in der Gasphase (siehe Abbildung 2.2b). Organische Einkristalle können eine Beweglichkeit μ von einigen $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (bei 300 K) erreichen.⁸ Anorganische Halbleiter weisen im Vergleich 100 – 10.000-fache Beweglichkeiten auf.⁷ Durch die hier vorliegende Bandleitung steigt die Beweglichkeit bei abnehmender Temperatur, was auf der Reduzierung der Phononendichte und der damit verbundenen Abnahme an Ladungsträger-Phonon-Streuprozessen beruht. In organischen Festkörpern sind die Ladungsträger aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülen stark an das jeweilige Molekül gebunden und können deshalb nur durch thermische Aktivierung von einem Molekül zum nächsten hüpfen. In organischen Einkristallen bilden sich zwar in den meisten Fällen auch Bänder aus, wodurch es einen gewissen Anteil an Bandleitung gibt, diese sind jedoch viel schwächer ausgeprägt als bei

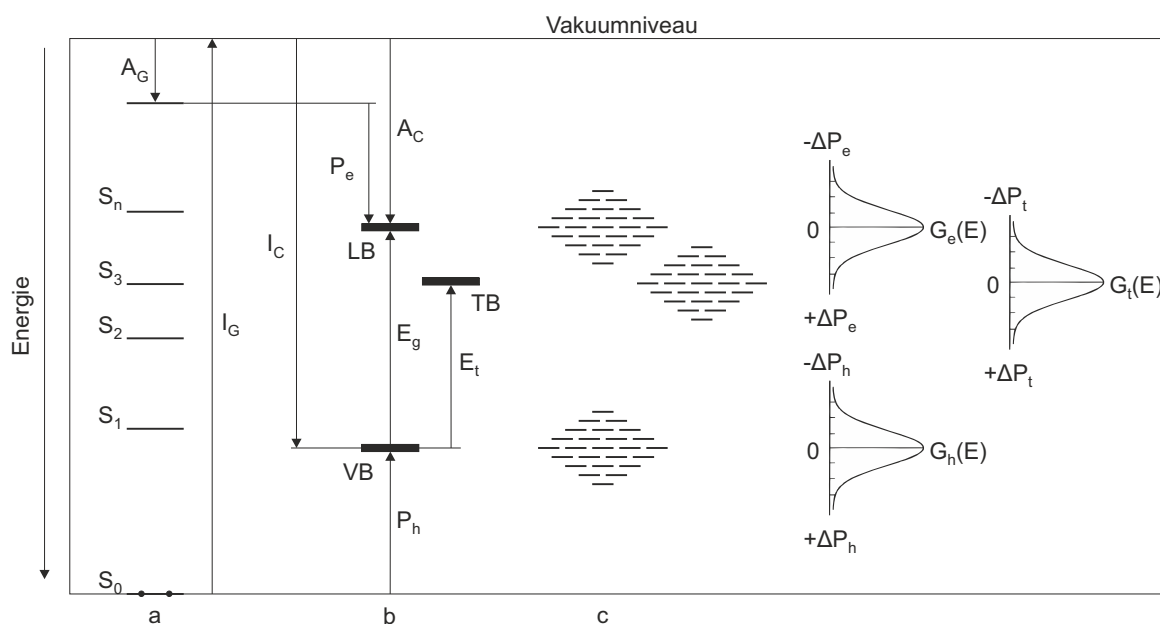


Abbildung 2.2: Energiediagramm eines organischen Halbleiters. a: Energieniveaus des neutralen isolierten Moleküls ($A_G \hat{=}$ Elektronenaffinität, $I_G \hat{=}$ Ionisierungsenergie, $S_0 \hat{=}$ Grundzustand, $S_1-S_n \hat{=}$ Anregungszustände), b: Energiebänder der ionisierten Zustände des idealen Kristalls ($A_C \hat{=}$ Elektronenaffinität, $I_C \hat{=}$ Ionisierungsenergie, $E_g \hat{=}$ Bandlücke, $E_t \hat{=}$ Triplettenergie, $P_{e/h} \hat{=}$ mittlere Polarisationsenergie der Elektronen bzw. Löcher, VB $\hat{=}$ Valenzband, LB $\hat{=}$ Leitungsband, TB Triplettband), c: Energieniveaus der ionisierten Kristallzustände bei einer statistischen Verteilung der Polarisationsenergien ($G_{e/h/t}(E) \hat{=}$ Gauß-Verteilung der Energiezustände).⁷

anorganischen Halbleitern und führen daher zu den kleineren Werten in der Beweglichkeit. Aus sterischen Gründen können in manchen Einkristallen keine Bänder ausgebildet werden, wodurch die Beweglichkeit noch weiter sinkt. Ungeordnete organische Festkörper zeigen ausschließlich Hüpftransport und deutlich geringere Mobilitäten. Die Unordnung führt dabei zu unterschiedlicher Bindungsstärke benachbarter Moleküle, wodurch die Entartung ausbleibt und es zu einer Gauß'schen Normalverteilung der Zustände kommt (siehe Abbildung 2.2c). Die Beweglichkeit sinkt bei der Hüpfleitung im Vergleich zur Bandleitung erheblich ab und liegt gewöhnlich im Bereich von $10^{-5} - 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vs}$.⁹

Durch die starke Bindung der Ladungsträger an das Molekül sind auch entstehende Elektron-Loch-Paare (sog. Frenkel-Exzitonen) stark an einzelne Moleküle gebunden. Dieser Effekt wird durch die räumliche Beschränkung des Exzitons und dessen Coulomb-Kräfte zusätzlich verstärkt und führt zu Bindungsenergien von ca. 0,4-1,0 eV.¹⁰ Bei einer thermischen Energie von 0,25 meV bei Raumtemperatur können diese Exzitonen deshalb nicht durch Phononenaktivierung getrennt werden. Zusätzlich bewirkt der erlaubte Übergang des Moleküls in den Grundzustand eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass das Exziton rekombiniert. Daher ist die Lebensdauer eines Exzitons sehr gering (im Bereich von ns), was mit der starken Bindung an das Molekül in einer kurzen Exzitonendiffusionslänge

von wenigen 10 nm resultiert.¹¹ Um die entstehenden Exzitonen dennoch trennen zu können, werden dünne Schichten organischer Materialien benötigt, um den Transport zur Trennschicht zu gewährleisten. Typische Schichtdicken liegen im Bereich von 10–100 nm. Da die verwendeten Materialien in der organischen Photovoltaik Farbstoffe sind und Absorptionskoeffizienten von bis zu 10^5 cm^{-1} im Absorptionsmaximum aufweisen, reichen die verwendeten Schichtdicken aus, um einen Großteil des einfallenden Lichts zu absorbieren.⁷

Eine Möglichkeit diese geringe Exzitonendiffusionslänge zu überwinden, ist der Wechsel zu Materialien, welche einen erlaubten Übergang von den zuvor beschriebenen Singulett-Zuständen auf Triplett-Zustände aufweisen. Dies wird allgemein durch den Einbau schwerer Metall-Atome (wie z. B. Iridium) in die Moleküle erreicht. Dabei kommt es zu einer verstärkten Spin-Bahn-Kopplung, welche zu einem endlichen Übergangsintegral führt und somit den Übergang von angeregtem Singulett- in angeregten Triplett-Zustand erlaubt.^{12–14} Das Relaxieren des Triplett-Zustands in den Grundzustand ist jedoch sehr viel unwahrscheinlicher, als der Übergang von Singulett-Exzitonen in diesen, wodurch die Lebensdauer von Triplett- gegenüber Singulett-Exzitonen gewöhnlich sehr viel größer ist.^{15,16} Die Exzitonendiffusionslänge steigt im Allgemeinen. Mit der niedrigeren energetischen Lage des Triplets geht jedoch ein Energieverlust einher, welcher zu einer Reduktion der maximal möglichen Leerlaufspannung in der Solarzelle führt. Aus diesem Grund und der Tatsache, dass geringe Schichtdicken der starken Farbstoffe zur Absorption des Hauptanteils des einfallenden Lichts ausreichen, beschränkt sich bisher die Wahl fast ausschließlich auf Materialien ohne Singulett-Triplett-Übergang. Eine Ausnahme stellt C_{60} dar, welches eine Triplett-Energie besitzt, die energetisch nur geringfügig niedriger liegt als die des ersten angeregten Singulett-Zustands. Durch die besondere Form von C_{60} (siehe Abbildung 3.1) sind die Übergänge von angeregtem Singulett zu Triplett und von Triplett zu Grundzustand erlaubt.¹⁷

2.2 Organische Solarzellen

Der Aufbau organischer photovoltaischer Zellen besteht im Wesentlichen aus dünnen organischen Schichten zwischen zwei Elektroden. Eine Elektrode ist dabei transparent oder wenigstens semi-transparent, um Lichteinkopplung in die absorbierenden organischen Schichten zu gewährleisten. Als transparente Elektrode dient gewöhnlich Indium-Zinn-Oxid (ITO), wohingegen semi-transparente Elektroden meist durch eine sehr dünne Metallschicht (10 – 30 nm) realisiert werden. Als Kathode dient ein Metall mit hoher Spiegelwirkung über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich, welches geschlossen aufgebracht wird, um das einfallende Licht zu reflektieren. Hierfür eignet sich z. B. Aluminium und Silber.

Nachdem 1959 Kallmann und Pope der Nachweis des photovoltaischen Effekts an Anthracen-Kristallen gelang, folgte eine Zeit, in der ausschließlich an Einschicht-Solarzellen auf Basis Chlorophyll-ähnlicher Moleküle geforscht wurde.^{18,19} Diese hatten jedoch einen sehr geringen Wirkungsgrad, da die entstehenden Frenkel-Exzitonen nicht thermisch getrennt werden können. Eine Trennung durch das intrinsische elektrische Feld der Solar-

zelle, welches durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Elektroden entsteht, ist wegen der Quasineutralität der Frenkel-Exzitonen ebenfalls nicht möglich. Jedoch gelang es Tang,²⁰ mit der Einführung der ersten Zweischicht-Solarzelle (auch Heteroübergang-Solarzelle), dieses Problem zu überwinden, wobei eine Schicht als Elektronen-Donor und eine als -Akzeptor wirkt. Durch den Donor/Akzeptor-Übergang ist die Ladungstrennung des Frenkel-Exzitons begünstigt, wobei ein Ladungsträger auf das andere Material springt und der andere Ladungsträger auf dem ursprünglichen Material verbleibt. So konnte Tang schon 1986 einen Wirkungsgrad von knapp 1 % erzielen.²⁰ Als Donor verwendete er Kupfer-Phthalocyanin (CuPc), welches bis heute eines der am meisten erforschten molekularen Materialien in Solarzellen ist.^{11,21-27} Ein Perylen-Derivat funktionierte als Akzeptor. Heute sind die Fullerene C₆₀ und C₇₀ und deren Derivate PC₆₁BM und PC₇₁BM die am weitesten verbreiteten Akzeptor-Materialien, mit deren starker elektronenziehender Wirkung es 1992 das erste mal gelang, auch Polymere als Donor zu verwenden. Heute ist die Polymer-basierte Photovoltaik ein eigener Zweig in der organischen Solarzellen-Technik.

Die Materialkombination bei Zweischicht-Systemen ist jedoch nicht beliebig und muss bestimmten Kriterien genügen. Das LUMO und das HOMO des Akzeptors müssen unterhalb der Energieniveaus des Donors liegen. Jedoch sollte der Unterschied möglichst nur wenige 100 meV betragen, um einem hohen Energieverlust vorzubeugen, welcher die Leerlaufspannung verringert^{28,29} (siehe Kapitel 5). Außerdem muss der Ladungstransfer-Zustand, d.h. der Übergang eines Elektrons vom HOMO des Donors in das LUMO des Akzeptors, der kleinste angeregte Zustand verglichen mit den inneren Übergängen des Akzeptors und Donors sein. Die Erzeugung von elektrischem Strom in einer organischen photovoltaischen Zelle kann durch die folgenden sechs Vorgänge erklärt werden (siehe Abbildung 2.3):

1. Lichtabsorption / Exzitonenerzeugung
2. Exzitonendiffusion
3. Ladungstransferzustand / Exzitonendissoziation
4. Ladungstrennung
5. Ladungstransport
6. Ladungsträgerextraktion

Durch Lichtabsorption werden Frenkel-Exzitonen im organischen Halbleiter erzeugt. Da Frenkel-Exzitonen nach außen ladungsneutral sind, werden sie nicht durch das intrinsische elektrische Feld beeinflusst. Sie unterliegen deshalb ausschließlich der Diffusion. Wegen dem erlaubten Übergang in den Grundzustand ist die mittlere Lebenszeit sehr gering. Rekombinierte Exzitonen tragen nicht zum Photostrom einer photovoltaischen Zelle bei. Jedoch können durch die Einführung des Heteroübergangs nahezu alle Exzitonen, welche die Grenzschicht erreichen, getrennt werden. Ein limitierender Faktor

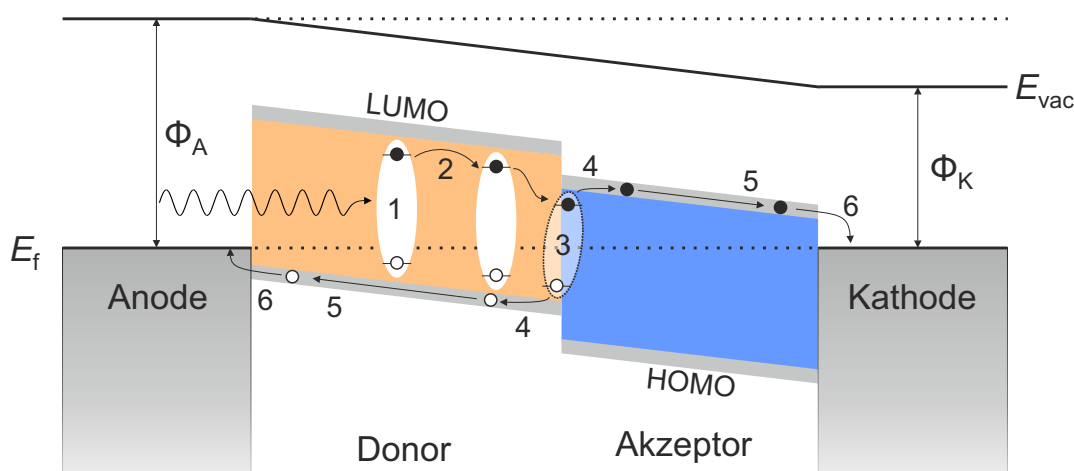


Abbildung 2.3: Energiediagramm einer organischen Solarzelle im kurzgeschlossenen Zustand und die grundlegenden Vorgänge der Ladungsträgererzeugung: (1) Lichtabsorption / Exzitonenerzeugung, (2) Exzitonendiffusion, (3) Ladungstransferzustand / Exzitonendissoziation an der Grenzschicht, (4) Ladungstrennung, (5) Transport zu den Elektroden und (6) Ladungsträgerextraktion. Φ_A und Φ_K kennzeichnen die Austrittsarbeiten der jeweiligen Elektrode, welche das intrinsische elektrische Feld erzeugen.

des Photostroms ist also der Anteil der Exzitonen, der bis zur Grenzfläche diffundiert. Deshalb werden geringe Schichtdicken verwendet und die Kavität so gewählt, dass der Hauptteil der Exzitonen möglichst nahe am Heteroübergang generiert wird. Erreicht ein Exziton die Grenzfläche, geht der entsprechende Ladungsträger auf das andere Material über, wobei sich zunächst ein heißer gebundener Ladungstransferzustand ausbildet. Dieser kann nach dem Relaxieren dissoziieren, wobei die Ladungsträger ungebunden auf die einzelnen Materialien übergehen.³⁰ Auch beim Prozess des Dissoziierens tritt Rekombination von Ladungstransfer-Exzitonen auf, was maßgeblich für die Leerlaufspannung ist (siehe Kapitel 5). Sind die Exzitonen dissoziiert, können die Ladungsträger durch den Ladungsträgerdichtegradienten und das intrinsische elektrische Feld getrennt, zu den Elektroden transportiert und von ihnen extrahiert werden. Dadurch entsteht bei Kurzschluss und Beleuchtung der Solarzelle ein externer Stromfluss.

2.3 Kenngrößen organischer Solarzellen

Solarzellen werden durch vier Kenngrößen charakterisiert. Diese kann man am Stromdichte(j)-Spannungs(V)-Diagramm einer Hellkennlinie ablesen (siehe Abbildung 2.4). Liegt an der beleuchteten Solarzelle keine Spannung an, misst man den Kurzschlussstrom I_{SC} (von engl. "short-circuit current"). Um unabhängig von der Fläche der vorliegenden Solarzelle zu sein und eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, verwendet man anstelle des Kurzschlussstroms auch die Kurzschlussstromdichte j_{SC} . Am Verlauf der Kennlinie im negativen Spannungsbereich lässt sich erkennen, dass j_{SC} nicht gleichbedeutend

mit der maximalen Photostromdichte j_{ph} ist. Vielmehr läuft die Kurve asymptotisch auf einen Sättigungswert j_{sat} im negativen Spannungsbereich zu. D.h., die erzeugten Ladungsträger können nicht alleine durch das intrinsische Feld und den Ladungsträgerdichtegradienten aus der Solarzelle extrahiert werden, sondern gehen zum Teil durch Rekombinationsverluste verloren. Die Schnittstelle der x -Achse, d.h. Photostrom und Dunkelstrom kompensieren sich, bezeichnet man als Leerlaufspannung V_{OC} (von engl. "open-circuit voltage"). Der Punkt, an dem sich Dunkel- und Hellkennlinie schneiden, wird als Kompensationsspannung V_{comp} bezeichnet. An dieser Stelle geht der Photostrom gerade auf Null zurück. Bei höheren Spannungen steigt er wieder an und ist dabei dem Injektionsstrom gleich gerichtet (Photoleitung), wodurch es zu einem verstärkten Anstieg und einem Überschreiten des Dunkelstroms kommt. Diese Eigenschaft ist organischen Solarzellen eigen und kann in Si-Zellen nicht beobachtet werden. Für Spannungen kleiner V_{comp} muss man den Bereich oberhalb von V_{OC} und den Bereich zwischen V_{bi} und V_{OC} unterscheiden. Bei V_{bi} beginnt der Injektionsstrom, d.h. Ladungsträger können aus den Elektroden in die organischen Schichten injiziert werden. Hier spricht man vom Flachbandfall. Die Beschaffenheit der Bänder bei verschiedenen angelegten Spannungen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Bis V_{OC} überwiegt der Photostrom, d.h. das Konzentrationsgefälle von der Grenzschicht zu den Elektroden ist immer noch vorhanden und bedingt den Diffusionsstrom zu den Elektroden. Oberhalb von V_{OC} dominiert der Injektionsstrom. Übersteigt die anliegende Spannung die Kompensationsspannung, werden mehr Ladungsträger injiziert, als durch Absorption an der Grenzschicht erzeugt werden. Deshalb zeigt ab dieser Spannung auch der Diffusionsstrom in Richtung der Grenzschicht.

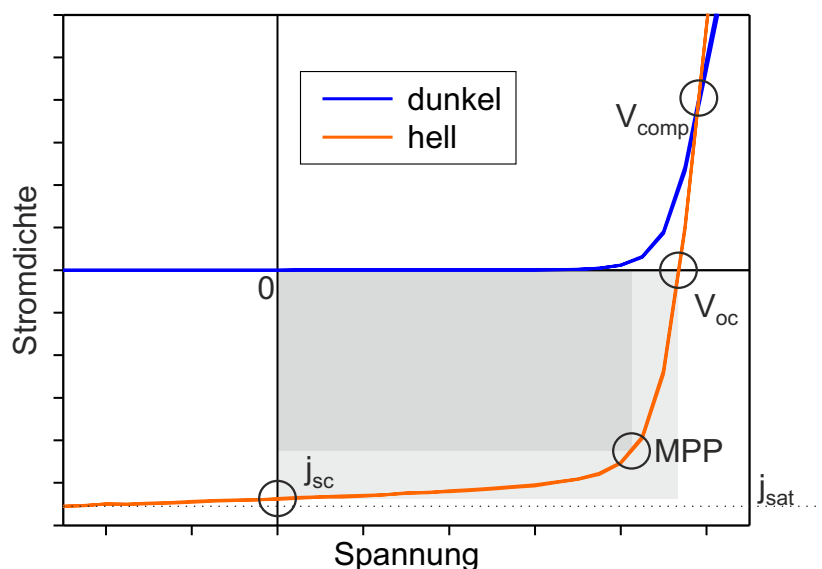


Abbildung 2.4: j - V -Kennlinie einer Solarzelle im dunklen und beleuchteten Zustand. Die wichtigsten Kenngrößen sind markiert. Das Verhältnis aus den zwei grauen Rechtecken beschreibt den Füllfaktor. Der maximale Photostrom wird durch die mit j_{sat} beschriftete gepunktete Linie gekennzeichnet.

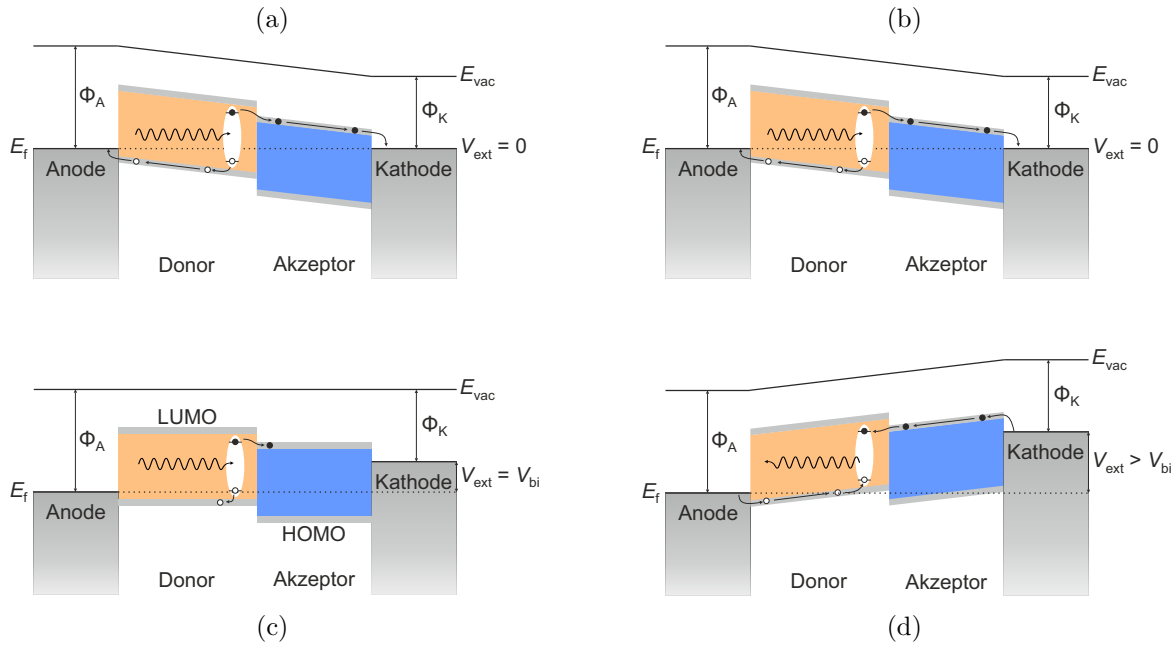


Abbildung 2.5: Bandbeschaffenheit einer organischen Solarzelle. (a) Bei negativer angelegter Spannung V_{ext} wird das intrinsische elektrische Feld verstärkt und die generierten Ladungsträger werden über die Elektroden abgesaugt. (b) Im Kurzschluss-Zustand wird dies alleine durch das intrinsische Feld bewerkstelligt. Es entsteht durch das Angleichen der Fermi-niveaus der unterschiedlichen Elektroden. (c) Im Flachbandfall ($e \cdot V_{bi} = \Phi_A - \Phi_K$) beginnt die Injektion von Ladungsträgern. Durch den Ladungsträgergradienten von der Grenzschicht zu den Elektroden kommt es immer noch zum Stromfluss zu den Elektroden. (d) Wird die build-in Spannung überschritten, kommt es zur Injektion. Die Leerlaufspannung und die Kompensationsspannung liegen im Bereich der Injektion, sind jedoch durch keine speziellen Merkmale gekennzeichnet.

Da die Hellkennlinie nach V_{comp} noch steiler ansteigt als die Dunkelkennlinie, kann davon ausgegangen werden, dass die zusätzlichen Ladungsträger durch die Lichtabsorption den zusätzlichen Stromanstieg erklären.

Der vierte Quadrant im j - V -Diagramm beschreibt den Bereich der Diode, in dem sie als Solarzelle wirkt. Dabei ist die gewonnene Leistungsdichte nicht für jeden Spannungswert gleich. Die maximale Leistungsdichte p_{max} kann durch das Ermitteln der maximalen Fläche unter der j - V -Kennlinie bestimmt werden. Am resultierenden Punkt auf der Kennlinie (MPP, von engl. "maximum power point") kann die Betriebsspannung der Solarzelle abgelesen werden. Mit Hilfe der vorhergehenden Größen wird eine weitere wichtige Größe definiert. Diese wird als Füllfaktor (kurz FF) bezeichnet und ist ein Maß für die Güte einer Solarzelle.

$$FF = \frac{I_{MPP} \cdot V_{MPP}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.1)$$

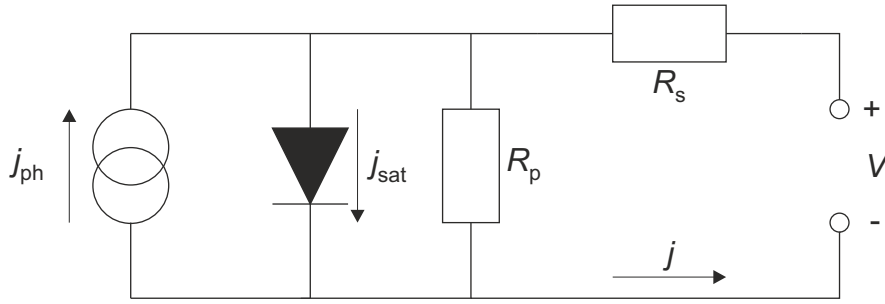


Abbildung 2.6: Ersatzschaltbild einer Solarzelle. j_{sc} ist der erzeugte Photostrom unter Beleuchtung. Dieser Anteil fehlt im Gesamtstrom j , wenn die Solarzelle im Dunklen betrieben wird. j_{sat} ist der Sättigungsstrom auf den I asymptotisch für U gegen $-\infty$ zuläuft. $R_{s/p}$ ist ein Serien- bzw. Parallelwiderstand.³¹

Anschaulich kann dies auch als das Verhältnis aus dem dunkelgrauen und hellgrauen Rechteck in Abbildung 2.4 oder das Maß des rechteckigen Charakters der Kurve beschrieben werden. Um gute Füllfaktoren erreichen zu können, muss der Serienwiderstand und der Leckstrom der Solarzelle möglichst klein gehalten werden. Der Serienwiderstand R_s baut sich aus den Widerständen für den Ladungstransport in den organischen Schichten, der Ladungsträgerextraktion und dem Ladungstransport in den Zuleitungen auf. Die Leckströme kommen durch Leckpfade in der organischen Schicht zustande. Berühren sich die Elektroden direkt, kommt es zu keinem photovoltaischen Effekt. Leckströme kann man über einen Parallelwiderstand R_p beschreiben, welcher möglichst hoch sein sollte. Das Ersatzschaltbild einer Solarzelle ist in Abbildung 2.6 dargestellt und wird durch die verallgemeinerte Shockley-Gleichung beschrieben:

$$j = \frac{R_p}{R_s + R_p} \left[j_{sat} \left\{ \exp \left(\frac{e(V - jR_s A)}{nk_B T} \right) - 1 \right\} + \frac{V}{R_p A} - j_{sc} \right], \quad (2.2)$$

wobei e die Elementarladung, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante, V die anliegende Spannung, A die Fläche und n der sogenannte Idealitätsfaktor der Diode ist. n ist dabei abhängig von der Struktur der Solarzelle und nimmt gewöhnlich Werte zwischen 1 (planare Heterostruktur) und 2 (gemischte Heterostruktur) an.³² Obwohl der Parallelwiderstand eine gewisse Feld- und Lichtabhängigkeit und der Kontaktwiderstand eine Feldabhängigkeit aufweist, kann Gleichung 2.2 verwendet werden, um das exponentielle Verhalten der j - V -Kennlinie in organischen Solarzellen zu beschreiben.³³ Wird die Solarzelle ohne Beleuchtung gemessen, ist $j_{sc} = 0$ und der Verlauf ist der einer typischen Diode. Unter Beleuchtung wird die Kurve in den negativen Strombereich gedrückt (siehe Abbildung 2.3), wobei in organischen Solarzellen keine konstante Verschiebung stattfindet und daher j_{sc} durch $j_{ph}(V)$ ersetzt wird.

Eine weitere wichtige Größe der Solarzelle ist ihr Wirkungsgrad η_{pc} (von engl. "power conversion efficiency"), welcher auf den MPP bezogen ist. η_{pc} kann mit den vorangegan-

genen Größen zu

$$\eta_{\text{pc}} = \frac{j_{\text{MPP}} \cdot V_{\text{MPP}}}{p_{\text{in}}} = \frac{j_{\text{sc}} \cdot V_{\text{oc}} \cdot \text{FF}}{p_{\text{in}}} \quad (2.3)$$

bestimmt werden, wobei p_{in} die eingestrahlte Lichtleistungsdichte ist. Der Wirkungsgrad ist somit das Verhältnis aus erzeugter elektrischer Leistung und eingestrahelter Lichtleistung. Der Vergleich verschiedener Solarzellen auf Basis des Wirkungsgrades ist äußerst schwierig, da die spektrale Verteilung einer Lichtquelle stark variieren kann. Aus diesem Grund hat man eine internationale Norm IEC 60904-3³⁴ eingeführt, besser bekannt unter dem Namen AM1.5g (von engl. "air mass 1.5 global"), welches über entsprechende Filter das Sonnenspektrum auf der Erdoberfläche bei einem Einfallswinkel von $48,19^\circ$ simuliert. Eine weitere Anforderung an die Messung ist die Probentemperatur von 25°C . Noch vorhandene Unterschiede zum wirklichen Sonnenspektrum können durch den 'mismatch'-Faktor für das entsprechende Materialsystem herausgerechnet werden. Dieser berücksichtigt geringe Abweichungen zum natürlichen Sonnenspektrum, wodurch, abhängig vom Absorptionsspektrum der Solarzelle, der Wirkungsgrad jedoch beträchtlich beeinflusst werden kann.³⁵

Die externe Quantenausbeute IPCE (von engl. "incident photon to current efficiency") oder EQE (von engl. "external quantum efficiency") beschreibt das Verhältnis aus der Anzahl erzeugter Ladungsträger zur Anzahl einfallender Photonen der Wellenlänge λ . Da die interne Quanteneffizienz auf die Umwandlung schon absorbiertener Photonen bezogen ist, kann dieser Werte von bis zu 100% erreichen. Im Gegensatz dazu berücksichtigt die externe Quantenausbeute Verluste durch Reflexion, Rekombination und Streuung. Berechnet wird sie aus der Kurzschlussstromdichte j_{sc} und der Leistungsdichte des einfallenden Lichts zu

$$\eta_{\text{IPCE}} = \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{j_{\text{sc}}(\lambda)}{\lambda \cdot p_{\text{in}}(\lambda)} \equiv \frac{h \cdot c}{e} \cdot \frac{s(\lambda)}{\lambda}, \quad (2.4)$$

wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und $s(\lambda) = j_{\text{sc}}(\lambda)/p_{\text{in}}(\lambda)$ die spektrale Empfindlichkeit der Solarzelle ist.⁷

Für die vier wichtigen Kenngrößen von Solarzellen lassen sich, abhängig von der Bandlücke der verwendeten Halbleiter (im Fall anorganischer Solarzellen), obere Limits auf Grundlage der Thermodynamik berechnen. Diese Rechnungen wurden erstmals von Shockley und Queisser³⁶ im Hinblick auf Solarzellen veröffentlicht und werden als das Shockley-Queisser-Limit bezeichnet (siehe Kapitel 5.1). Auch für organische Solarzellen lassen sich Limits der Kenngrößen berechnen. Dazu sind neben den Bandlücken der Absorber allerdings auch die Lage der Energieniveaus zueinander von Bedeutung. Die Berechnungen für organische Solarzellen wurden im Zuge dieser Dissertation erarbeitet und finden sich in Kapitel 5.2.

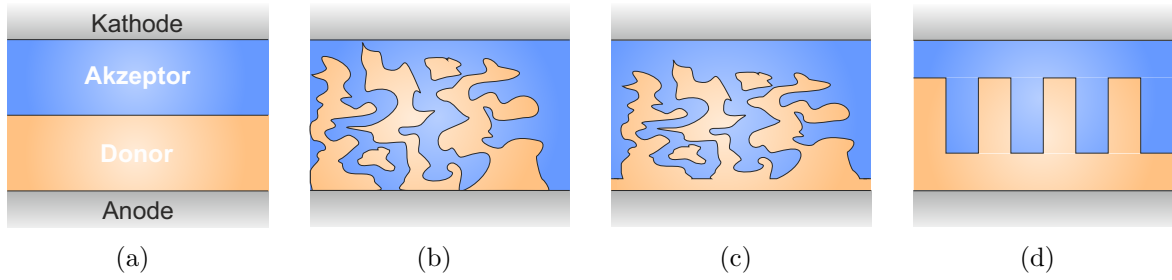


Abbildung 2.7: Verschiedene Bauweisen organischer Donator/Akzeptor Solarzellen. (a) strikte Doppelschichtstruktur (engl. "planar heterojunction") (b) reine Mischschicht (engl. bulk heterojunction) (c) Hybrid aus planarer und gemischter Struktur (engl. "planar-mixed heterojunction") (d) ineinandergreifende nanostrukturierte Schicht.⁴⁰

2.4 Architektur von Donor/Akzeptor Solarzellen

Wie Kapitel 2.2 zeigt, kann der Ablauf der Stromerzeugung in einer organischen Solarzelle mit sechs Schritten beschrieben werden. Jedem dieser Schritte liegt ein eigener Wirkungsgrad zugrunde, wodurch die Gesamteffizienz in ein Produkt dieser sechs Teilschritte zerfällt:

$$\eta_{\text{IPCE}} = \eta_{\text{Absorption}} \times \eta_{\text{Diffusion}} \times \eta_{\text{Dissoziation}} \times \eta_{\text{Trennung}} \times \eta_{\text{Transport}} \times \eta_{\text{Extraktion}} \quad (2.5)$$

Während $\eta_{\text{Dissoziation}}$, η_{Trennung} und $\eta_{\text{Extraktion}}$ bei der Donor/Akzeptor Heterostruktur heute in einem Bereich von 100% liegen, sind die Effizienzen der Absorption, Diffusion und des Transports für verschiedene Bauweisen weit geringer und beschränken somit die Gesamteffizienz. Im Fall einer planaren Struktur (siehe Abbildung 2.7 a)²⁰ erweisen sich Absorption und Diffusion als die beschränkenden Faktoren. Soll eine hohe Absorption gewährleistet sein, werden dicke organische Schichten benötigt. Durch die geringe Diffusionslänge gelangen so jedoch nur wenige Exzitonen an die Grenzschicht, d.h. $\eta_{\text{Diffusion}}$ wirkt limitierend. Werden die Schichten sehr dünn gewählt, erreichen nahezu alle Exzitonen die Grenzfläche, grundsätzlich werden jedoch viel weniger erzeugt und somit limitiert die Absorption die Gesamteffizienz. Das Maximum, das für alle Materialsysteme experimentell ermittelt werden muss, ist ein Mittelweg zwischen diesen beiden Extremen. Eine reine Mischschicht (siehe Abbildung 2.7 b), welche durch gleichzeitige Abscheidung der beiden Materialien hergestellt wird, zeigt eine stark vergrößerte Grenzfläche zwischen den beiden organischen Materialien.^{37,38} Dies führt dazu, dass der größte Teil der Exzitonen die Grenzschicht erreichen kann. D. h. nahezu alle erzeugten Exzitonen können dissoziieren,³⁹ auch für dickere Schichten. Jedoch stellt der Transport der Ladungsträger ein Problem dar. Um die dissoziierten Ladungsträger bis an die jeweilige Elektrode zu transportieren, ist ein geschlossener Pfad des entsprechenden organischen Materials nötig. Da in der Mischschicht abgeschlossene Inseln eines Materials im anderen entstehen, werden Ladungsträger in ihnen gefangen und der Transport gestört, was zu einer Minde-

rung von $\eta_{\text{Transport}}$ führt. Dies ist einer der beschränkenden Faktoren in der Mischschicht. Zudem wirken durchgängige Wege eines Materials zwischen den Elektroden als zusätzliche Leckpfade und verringern dadurch beträchtlich den Füllfaktor. Ein Kompromiss dieser beiden Architekturen ist eine hybride Struktur (siehe Abbildung 2.7 c).⁴¹ Hier werden durch die separaten Einzelschichten die Leckpfade weitestgehend unterdrückt. Außerdem ist der Weg für generierte Exzitonen in den reinen Schichten immer noch kurz genug, um an die Grenzschicht zu gelangen. Nur der Einfang von Ladungsträgern durch die entstehenden Inseln kann nicht behoben werden. Um auch dies zu verbessern, können die einzelnen Schichten nanostrukturiert werden (siehe Abbildung 2.7 d). Mögliche Herstellungsmethoden sind zum einen Stempeldruck (engl. "nanoimprint")⁴²⁻⁴⁵ und Aufdampfen auf ein rotierendes Substrat unter einem bestimmten Winkel (GLAD, von engl. "glancing-angle deposition").⁴⁶⁻⁵⁰

Da eine Elektrode meist aus Metall ist und die Organik-Schichten dünn genug sind, dass noch ein erheblicher Anteil des einfallenden Lichts reflektiert werden kann, sind Interferenzeffekte nicht vernachlässigbar.¹¹ Durch die Ausbildung einer stehenden Welle befindet sich innerhalb der Schicht ein Bauch, in dem das elektrische Feld maximal wird. Es sollte darauf geachtet werden, dass dieses Maximum im Bereich der Donator-Akzeptor-Grenzfläche liegt, um eine möglichst große Anzahl von Exzitonen in ihrer Nähe zu erzeugen. Im Fall einer reinen Mischschicht ist diese Tatsache irrelevant. Alle anderen Bauweisen können durch Schichtdicken-Optimierung stark profitieren.

Materialien

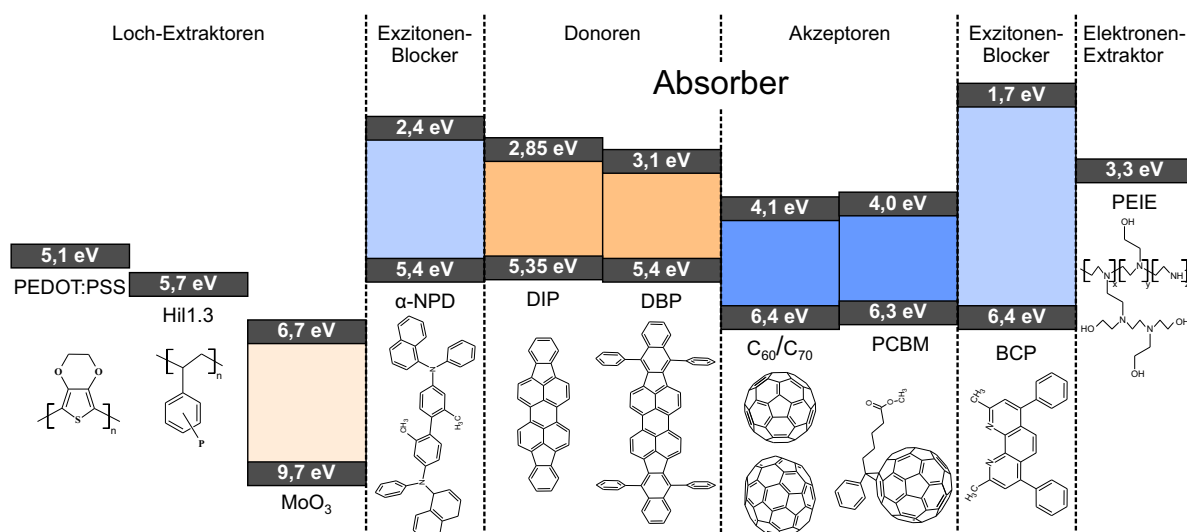


Abbildung 3.1: Energieniveaus (Transport-Niveau bzw. Fermi-Niveau) der Materialien: PEDOT:PSS (AI4083),⁵¹ Hil1.3,⁵¹ MoO₃,⁵² α-NPD,⁵³ DIP,⁵⁴ DBP,⁵⁵ C₆₀,⁵⁴ PCBM,^{56,57} C₇₀,⁵⁸ BCP^{59,60} und PEIE.⁶¹ Zudem sind die Strukturformeln der Moleküle und Polymere angegeben.

Abbildung 3.1 zeigt die Lage der Energieniveaus und Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Materialien. Die Lochextraktoren Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS), Hil1.3 und Molybdän(VI)-oxid (MoO₃) sind für einen barrierefreien Lochtransport aus den Absorbern und Blockern zuständig und haben ein Fermilevel, welches im Idealfall auf einem Niveau mit dem HOMO der Donoren bzw. Blocker liegt. MoO₃ ist ein Spezialfall. Die Wirkungsweise wird in Kapitel 3.4.2 erläutert. Der Exzitonen-Blocker bis[N-Naphthyl-N-phenylamino]biphenyl (α-NPD) auf

der Donor-Seite besitzt ein HOMO-Level auf der gleichen Höhe wie die Donoren Diindenoperylen (DIP) und Tetraphenyl-Dibenzo-Periflanthen (DBP), wodurch ein guter Lochtransport gewährleistet ist. Zudem ist die Bandlücke größer, als die der Donoren, wodurch der Übertrag von Exzitonen verhindert wird. Neben der Eigenschaft, Löcher von der Grenzfläche weg zu transportieren, ist der Donor für die Lichtabsorption zuständig und bildet an der Grenzfläche mit dem ebenfalls absorbierenden Akzeptor den Heteroübergang, welcher die Exzitonendissoziation begünstigt. Die Akzeptoren sind zudem für den Transport von Elektronen zur Kathode zuständig. Es kamen die Fullerene C₆₀, C₇₀ und Phenyl-C₆₁-Butylsäure-Methyl-Ester (PCBM) zum Einsatz. Als Exzitonen-Blocker wurde auf dieser Seite Bathocuproin (BCP) verwendet, welches eine deutlich größere Bandlücke als die Fullerene aufweist und somit Exzitonen effizient blockt. Allerdings liegen die LUMO-Level der Akzeptoren weit niedriger als die von BCP, wodurch ein Elektronentransport auf den ersten Blick unmöglich wird. Die genaue Funktionsweise von BCP wird in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Ethoxiliertes Polyethylenimin (PEIE) wird als Elektronenextraktor in invertierten Solarzellen verwendet. Es können damit sehr geringe Austrittsarbeiten erreicht werden. Als Anode kamen Indium-Zinn-Oxid und Gold zum Einsatz. Die Kathode besteht aus Aluminium oder Silber.

3.1 Donoren

3.1.1 Diindenoperylen (DIP)

Diindenoperylen oder auch Periflanthen ist seit 1934⁶² bekannt und daher strukturell gut untersucht (Strukturformel, siehe Abbildung 3.1). In der organischen Photovoltaik wurde es 2010 eingeführt⁶³ und zeigt gegenüber dem früher viel verwendeten Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) einige Vorteile. Obwohl es ambipolaren Charakter hat,⁶⁴ wirkt es in Kontakt mit C₆₀ als Lochleiter. Wegen seiner deutlich höheren Elektronenbeweglichkeit⁶⁵ kann es in Kombination mit einem passenden Donor jedoch auch als Akzeptor wirken.⁶⁶

Abhängig von der Oberflächenenergie des unterliegenden Substratmaterials, bevorzugen die DIP-Moleküle eine Orientierung parallel oder senkrecht zur Oberflächennormalen. Auf Gold zeigt DIP beide Orientierungen, wobei das HOMO-Level für liegende Moleküle (Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül ist stärker als unter den Molekülen) bei 5,8 eV⁶⁸ liegt, wohingegen eine rein stehende Phase der Moleküle auf PEDOT:PSS (Wechselwirkung zwischen Molekülen ist stärker als zwischen Molekül und Substrat) zu einem HOMO-Niveau von 5,4 eV führt.^{54,63} Im Fall von PEDOT:PSS als Untergrund, stehen die Moleküle der Länge 1,84 nm^{67,69} nahezu senkrecht auf dem Substrat, mit einem Verkipfungswinkel von ca. 17°. ⁶⁸ Aus XRR-Messungen ergibt sich ein Netzebenenabstand von 1,66 nm.^{67,68,70} Wegen der nahezu stehenden Moleküle, welche ein Übergangsdipolmoment entlang der langen Achse des Moleküls besitzen, ist die Absorption relativ niedrig (siehe Absorptionskoeffizient in Abbildung 3.3). Aus diesem Grund kann es auch gut als Exzitonen-Blocker verwendet werden.^{71,72} Die optische Anregung beginnt bei 2,3 eV⁷³ und führt zu einer Transportlücke von ca. 2,5 eV (siehe Abbil-

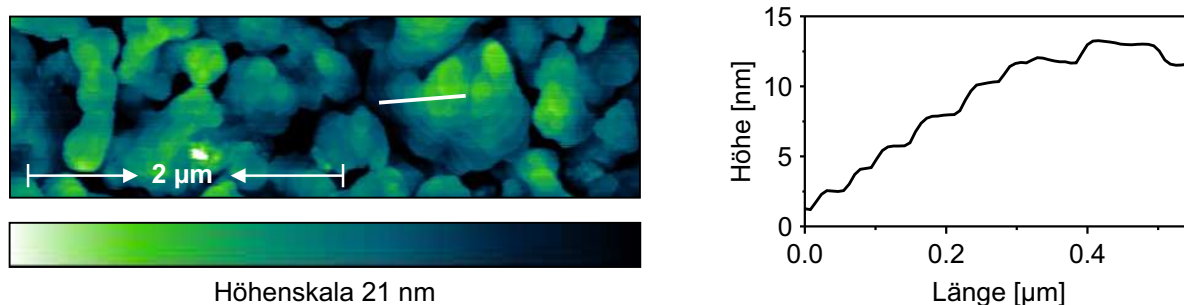


Abbildung 3.2: AFM-Aufnahme von DIP. Die Domäne, aus der das Höhenprofil im rechten Teil der Abbildung stammt (weiße Linie), zeigt deutlich die Ausbildung von Terrassenstufen mit der Höhe einer Monolage. Diese Formation lässt auf eine hohe Kristallinität schließen (siehe dazu auch Kapitel 6 und Quelle⁶⁷).

dung 3.1).^{10, 54} Weiterhin zeichnet sich DIP durch eine hohe Kristallinität aus, welche bei erhöhten Substrattemperaturen während der Herstellung zu terrassenförmigen Nanostrukturen führt (siehe Abbildung 3.2).⁶⁷ Die Kanten der Terrassen weisen eine stark erhöhte Photolumineszenz auf⁷⁴ und bemessen eine Höhe von 1 – 5 Monolagen. Durch die Kristallinität und die geringe Mosaizität der Kristallite von ca. 0,0087 °,⁶⁷ werden in DIP außerdem Exzitonendiffusionslängen von ca. 100 nm gemessen,⁷⁵ was in etwa der Kristallitgröße entspricht. Andere organische Halbleiter besitzen in der Regel nur Diffusionslängen von wenigen 10 nm,^{76, 77} wobei diese meist auch durch die Kristallitgrößen beschränkt sind.

Das in dieser Arbeit verwendete DIP wurde von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) bezogen.

3.1.2 Tetraphenyl-Dibenzo-Periflanthen (DBP)

DBP (bezogen von Lumtec) zeigt eine sehr ähnliche Lage der Energieniveaus,⁵⁵ insbesondere des HOMO-Levels, im Vergleich zu DIP. Dies liegt am verwandten Aufbau (siehe Abbildung 3.1), wobei DBP als Derivat von DIP betrachtet werden kann. Dabei ist der DIP-Rumpf um zwei Benzol-Ringe verlängert, was wegen dem vergrößerten delokalisierten π -Elektronensystem zu einer Rotverschiebung der Absorption führt (siehe Abbildung 3.3). Die vier zusätzlichen beweglichen Phenyl-Ringe an den Seiten führen zu einer sterischen Hinderung der Kristallisation, wie sie bei DIP stattfindet. Daraus ergibt sich eine bevorzugt liegende Orientierung der Moleküle auf dem Substrat, welche jedoch keinen kristallinen Charakter hat. Nachgewiesen wurde dies mit Ellipsometrie (VASE, von engl. "variable angle spectroscopic ellipsometer"), wobei durch die anisotrope Verteilung der Moleküle, wie im Fall von DIP, Doppelbrechung vorliegt.⁷⁸ Durch die liegende Orientierung der Moleküle und des ebenfalls entlang des Moleküls ausgerichteten Übergangsdipolmoments nimmt der Absorptionskoeffizient unter direktem Lichteinfall im Vergleich zu DIP stark zu (siehe Abbildung 3.3).

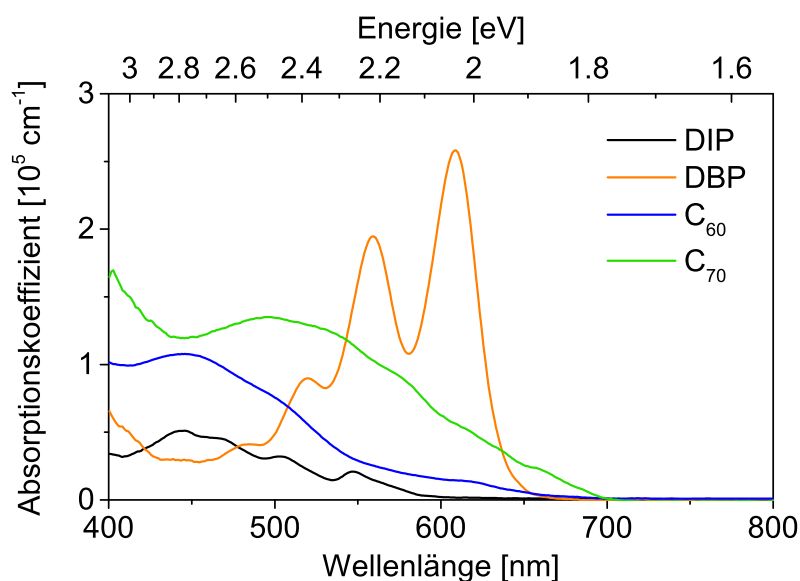


Abbildung 3.3: Absorptionskoeffizienten von DIP, DBP, C_{60} und C_{70} , bestimmt aus Reflektometrie-Messungen nach der Gleichung 4.5.

3.2 Akzeptoren

3.2.1 C_{60}

Das Buckminsterfulleren C_{60} (bezogen von Creaphys, Strukturformel siehe Abbildung 3.1) besitzt einen Durchmesser von 7,1 Å. Bei Raumtemperatur liegt es in der kubisch flächenzentrierten Form (fcc, von engl. "face centered cubic") vor und besitzt eine Gitterkonstante von 14,2 Å.⁷⁹ Zudem gibt es eine Struktur, die eine Gitterkonstante von 9,5 Å besitzt. Der dazugehörige Röntgenpeak verschwindet, nachdem das Material einmal über 473 K erhitzt wurde, wobei die Leitfähigkeit um eine Größenordnung sinkt. Das verwendete C_{60} wurde vor der Anwendung mittels Gradientensublimation gereinigt und dadurch über diesen Temperaturwert erhitzt. Diese Struktur wird daher nicht in den verwendeten Proben auftauchen. Die Leitfähigkeit des verwendeten C_{60} liegt im Bereich von $10^{-6} - 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$, was für einen organischen Halbleiter sehr hoch ist.⁸⁰ Die berichtete Ladungsträgertransferzeit von wenigen Picosekunden zwischen einigen Polymeren und C_{60} macht dieses Material so attraktiv als Akzeptor.⁸¹ Mit einer optischen Bandlücke von 1,9 eV⁸² liegt die Absorption weiter im langwelligen Bereich als DIP. Die Absorption nahe der Bandlücke ist jedoch sehr gering, was von einem verbotenen Übergang zwischen dem angeregten und dem Grundzustand herrührt.⁸³ Für die Transportlücke ergibt sich ein Wert von 2,3 eV.⁸⁴ Somit liegt das LUMO im Bereich von 4,1 eV. Da das HOMO sehr niedrig liegt, leitet C_{60} gewöhnlich nur Elektronen.

3.2.2 Phenyl-C₆₁-Butylsäure-Methyl-Ester (PCBM)

PCBM ist ein lösliches Derivat von C₆₀, welches sich durch ein zusätzliches Diazoalkan auszeichnet (siehe Abbildung 3.1).⁸⁵ Die Seitengruppe hat nahezu keine Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften des C₆₀ Teils des Moleküls, wodurch PCBM ein ebenso guter Akzeptor wie C₆₀ ist. Die Absorptionseigenschaften sind nahezu äquivalent, weshalb in Abbildung 3.3 PCBM nicht extra aufgeführt ist. Die Energieniveaus liegen leicht höher als bei C₆₀,^{56,57} wodurch in Kombination mit Donoren etwas höhere Leerlaufspannungen in Solarzellen möglich sind. PCBM setzte sich in den Anfängen der löslich prozessierten organischen Solarzellen wegen seiner hohen Elektronenbeweglichkeit und Elektronentransfargeschwindigkeit⁸⁶ durch und stellt auch heute noch den meist gebrauchten Akzeptor dar.⁸⁷

3.2.3 C₇₀

C₇₀ (bezogen von Lumtec) verliert durch seine 10 zusätzlichen C-Atome im Vergleich zu C₆₀ seine kugelsymmetrische Form (siehe Strukturformel in Abbildung 3.1). Trotz des vergrößerten π -Elektronensystems ändert sich die Bandlücke nicht merklich (siehe langwelliger Ansatz der Absorption in Abbildung 3.3). Die Lage der Energie-Niveaus sind zudem äquivalent zu denen von C₆₀.⁵⁸ Dennoch übersteigt der Absorptionskoeffizient den von C₆₀ über den gesamten Wellenlängenbereich.

3.3 Exzitonen-Blocker

3.3.1 bis[N-Naphthyl-N-phenylamino]biphenyl (α -NPD)

α -NPD (bezogen von Lumtec) wird in organischen Leuchtdioden als Lochleiter eingesetzt.^{53,88} Mit der Lage seiner Energie-Niveaus und der relativ großen Bandlücke, wodurch es im sichtbaren Bereich nicht absorbiert, eignet es sich für DIP und DBP ideal als Exzitonen-Blocker (EBL, von engl. "exciton blocking layer"). In Solarzellen müssen Exzitonen-Blocker ebenfalls die Aufgabe von Loch- bzw. Elektronenleitern übernehmen, weshalb die Lage des HOMO-Levels (für Lochleitung) und die Lage des LUMO-Levels (für Elektronenleitung) mit dem des angrenzenden Donors bzw. Akzeptors übereinstimmen sollten. Dies ist für α -NPD in Kombination mit DIP bzw. DBP gegeben (siehe Abbildung 3.1). Die Wirkungsweise des Exzitonen-Blockers besteht zum einen darin, Exzitonen vor der Rekombination an der Grenzfläche zum Metall zu bewahren und eine mögliche Rück-Diffusion an die Donor/Akzeptor-Grenzfläche zu ermöglichen. Des Weiteren führt eine verhinderte Exzitonen-senke an der Metall/Organik Grenzfläche auch zur Unterdrückung einer getriebenen Diffusion in diese Richtung, wodurch eine erhöhte Anzahl an Exzitonen an die Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor diffundiert.

3.3.2 Bathocuproin (BCP)

BCP (bezogen von Lumtec) ist ein Exzitonen-Blocker, welcher in organischen Solarzellen zwischen dem Akzeptor und der Kathode eingesetzt wird (Strukturformel, siehe Abbildung 3.1). Die BCP-Zwischenschicht verhindert ein Eindringen der heißen Metallatome in die Akzeptorschicht und blockiert dadurch die parasitäre nicht-strahlende Rekombination von Exzitonen an der Akzeptor/Kathoden-Grenzfläche.⁸⁹ Außerdem können Exzitonen aufgrund der großen intermolekularen Bandlücke (ca. 4,7 eV⁶⁰) den Blocker nicht passieren. Bei einem HOMO von 6,4 eV^{59,60} ergibt sich ein LUMO von 1,7 eV, welches damit ca. 2,4 eV oberhalb des C₆₀ LUMOs liegt. Trotz dieses großen Energieunterschieds wirkt BCP in einem bestimmten Dickenbereich nicht blockierend für Elektronen. Dies kann durch das Eindringen von Metallatomen in die BCP-Schicht erklärt werden, wobei Energiezustände unterhalb des tatsächlichen LUMOs von BCP erzeugt werden, worüber die Elektronen abfließen können. Die optimale Schichtdicke von BCP liegt, je nach verwendetem Elektrodenmaterial, in einem Bereich von 5 – 15 nm.⁹⁰ Ist die Schichtdicke zu gering, kann das Metall bis in den Akzeptor vordringen und es kommt zu nicht-strahlender Rekombination der Exzitonen an der Grenzfläche, während bei einer zu dicken BCP-Schicht die Elektronen nicht mehr über die Barriere in die Elektrode abgeführt werden können. Die optimale Schichtdicke muss experimentell bestimmt werden, da die Anordnung des Tiegels, der Probe und die Abscheidungsrate beim Verdampfen des Metalls Einfluss auf die Eindringtiefe in die BCP-Schicht haben.

3.4 Ladungsträger-Injektoren

3.4.1 Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly(Styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)

Poly(3,4-Ethylendioxythiophen) (PEDOT) wird aus dem Monomer 3,4-Ethylendioxythiophen unter Anwesenheit von Poly(Styrolsulfonat) (PSS) in wässriger Lösung gebildet (Strukturformeln, siehe Abbildung 3.1). PSS wirkt im Komplex PEDOT:PSS als Anion und PEDOT als Kation. Die primären Eigenschaften des Komplexes bestehen in der Leitfähigkeit des PEDOT und der geringen Lichtabsorption im sichtbaren Bereich. So ist das Material bei einer Schichtdicke von 30 nm nahezu vollkommen transparent. Da eine Elektrode der organischen Solarzelle neben der leitenden Eigenschaft auch lichtdurchlässig sein muss, kommt PEDOT:PSS dafür in Frage. Außerdem kann durch leitfähiges PEDOT:PSS das Fermi-niveau der ITO-Anode (4,4 – 4,5 eV⁹¹) auf ca. 4,9 eV angehoben werden, wodurch eine bessere Lochextraktion und -injektion gewährleistet wird.⁹² Die genaue Austrittsarbeit hängt dabei von der Behandlung der PEDOT:PSS-Schicht ab. So wird es oft im Vakuum ausgeheizt, wodurch die Austrittsarbeit weiter sinkt, auf einen Wert von ca. 5,2 eV.⁵¹ Neben der Behandlung der Schicht ist auch die genaue Zusammensetzung aus PEDOT und PSS für die Austrittsarbeit wichtig, sowie mögliche Zugabe von Additiven in der wässrigen Lösung. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Mischungen verwendet. Zum Einen AI4083, welches im Weiteren als PEDOT:PSS

bezeichnet wird und sich durch die zuvor beschriebenen Energie-Niveaus auszeichnet, und Hil1.3 (von engl. "hole injection layer"), welches Isopropanol als Additiv beinhaltet und eine Austrittsarbeit von 5,7 eV aufweist. Die genaue Mischung ist vom Hersteller nicht bekanntgegeben. Beide Materialien wurden von Heraeus Clevios bezogen.

3.4.2 Molybdän(VI)-oxid (MoO_3)

Die in Abbildung 3.1 eingezeichneten Energie-Niveaus liegen für einen direkten Lochtransport von der Elektrode in eines der dargestellten organischen Materialien viel zu tief. Durch die Ausbildung eines Grenzflächendipols bei Kontakt mit den angrenzenden Materialien steigt die effektive Lage der MoO_3 -Niveaus.⁵² Jedoch liegen sie für einen konventionellen Lochtransport über das HOMO-Level immer noch zu tief. Bei MoO_3 entsteht über das angehobene LUMO eine Art effektiver Lochtransport, wobei Elektronen aus MoO_3 an der Grenzfläche zum organischen Material mit Löchern rekombinieren und somit eine Lochsenke erzeugen.

MoO_3 wurde von Kurt J. Lesker bezogen.

3.4.3 Ethoxiliertes Polyethylenimin (PEIE)

PEIE (bezogen von SigmaAldrich, von engl. "polyethylenimine ethoxylated") wird als dünne Schicht (1 – 10 nm) auf leitenden Oberflächen verwendet, um die Austrittsarbeit abzusinken und die Elektroden so selektiver für Elektroneninjektion bzw. extraktion zu gestalten. Der Wirkungsmechanismus besteht im Wesentlichen in der Ausbildung von Oberflächendipolen, welche die effektive Austrittsarbeit des Elektrodenmaterials absinken. Es wurde gezeigt, dass dieser Effekt für einige Elektroden-Materialien funktioniert und in Kombination mit ITO zu einer Austrittsarbeit von 3,3 eV führt.⁶¹

Experimentelle Methoden

4.1 Methoden zur Schichtdeposition

4.1.1 Thermisches Verdampfen

Eine Methode, um organische Materialien auf Oberflächen aufzubringen, ist das thermische Verdampfen. Es eignet sich besonders gut im Fall molekularer Materialien, da diese bei Temperaturen in die Gasphase übergehen, bei denen sie sich noch nicht zersetzen. So können auch schlecht oder gar nicht lösliche Materialien, welche sich nicht per spin coating aufbringen lassen, auf Oberflächen abgeschieden werden. Um den Dampfdruck zu erhöhen und Reaktionen mit noch vorhandenem Sauerstoff zu unterbinden, ist ein entsprechend gutes Vakuum im Bereich von 10^{-7} mbar Voraussetzung. Zusätzlich wird durch einen niedrigen Druck der Einbau von Fremdatomen und Fremdmolekülen in die Organik reduziert und es können reine Schichten hergestellt werden.

Die Materialien werden zum Verdampfen in Tiegel gefüllt, welche meist aus Quarzglas oder Bornitrid bestehen. Um eine möglichst gleichmäßige Wärmeverteilung im gesamten Tiegel zu bekommen, sitzen diese üblicherweise innerhalb einer Glühwendel. Außerdem ist Tiegel und Glühwendel mit einem Hitzeschutz umgeben, damit nicht zu viel Wärme durch Strahlung verloren geht. Wichtig ist, dass es keine zu kalten Stellen an der Tiegelwand gibt (meist ist der Öffnungsbereich die kritische Stelle), damit das am Tiegelboden verdampfte Material nicht wieder kondensiert und damit den Tiegelausgang versperrt. Die Temperaturen relevanter organischer Moleküle liegen im Bereich von $50 - 550$ °C. Bei manchen Materialien muss eine konstante Heizleistung eingestellt werden, um eine konstante Rate zu gewährleisten. Damit die Abscheidung bei einer bestimmten Rate möglich wird, ist zudem ein Shutter notwendig, der die Probe beim Hochheizen und Herunterkühlen der Effusionszelle verdeckt. Außerdem wird das Erlangen einer exakten Schichtdicke erheblich erleichtert. Diese wird während des gesamten Verdampfens mittels eines Schwingquarzes ermittelt. Gemessen wird die Schichtdicke dabei indirekt, indem

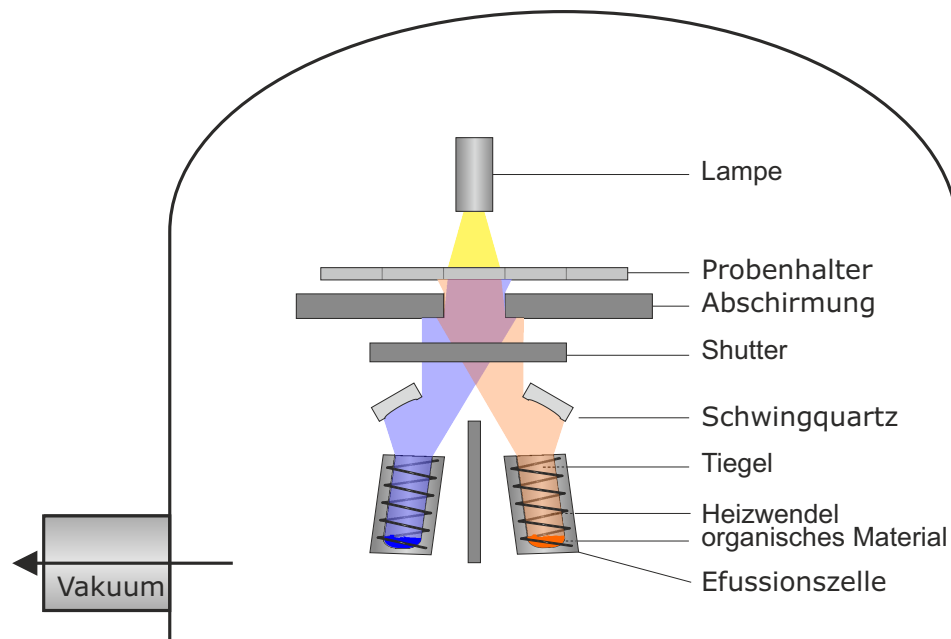


Abbildung 4.1: Schemazeichnung einer Vakuumkammer mit zwei Effusionszellen. Über zwei unabhängige Schwingquarze ist Koverdampfen möglich. Zusätzlich ist es möglich die Substrate bei der Herstellung über eine Lampe zu heizen. Eine Lineardurchführung wird zum Verstellen der Probenposition verwendet. Über ein Schleusensystem können die Proben ausgebaut werden und per Transferstab, geschützt vor Sauerstoff und Wasser, in die Glovebox transferiert werden.

der zu Schwingungen angeregte Piezo-Kristall durch das Anlagern von Atomen und Molekülen seine Eigenfrequenz ändert. Allerdings ist die Frequenz auch temperaturabhängig. Da sich die Temperatur des Schwingquarzes bei der Ablagerung heißer Materialien erhöht, muss er durch Wasserkühlung bei konstanter Temperatur gehalten werden. Zudem verwendet man AT geschnittenen Quarz (Schnitt entlang der (011)-Ebene; jeder Schnitt hat eine spezielle Buchstabenkombination, wobei T auf einen Temperatur-stabilisierten Schnitt hinweist), welcher sich durch eine geringere Temperaturempfindlichkeit im Bereich -40°C bis 100°C auszeichnet. Besitzt der Schwingquarz im unbenutzten Zustand noch ca. 6 MHz, sinkt seine Frequenz durch die Ablagerungen während der Laufzeit immer weiter ab. Die Änderung der Frequenz wird dann zur Berechnung der Schichtdicke d_1 verwendet.

Mit zwei Verdampferquellen und zwei unabhängig messenden Schwingquarzen können auch Mischschichten zweier Materialien hergestellt werden. Dabei kann über das Verhältnis der Raten das Massenverhältnis der Materialien bestimmt werden. Die Schemazeichnung einer Anlage ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

Auch die metallischen Top-Kontakte werden durch das thermische Verdampfen auf die Proben aufgebracht. Der Unterschied liegt nur in der Form und Beschaffenheit der Tiegel und der Verdampfungstemperatur. Die Tiegel sind aus Wolfram geformte Boote und zum Schutz vor unedlen Metallen oft mit Bornitrid überzogen. Die meisten Metalle gehen auch bei sehr niedrigen Drücken nicht direkt von der festen in die Gasphase über,

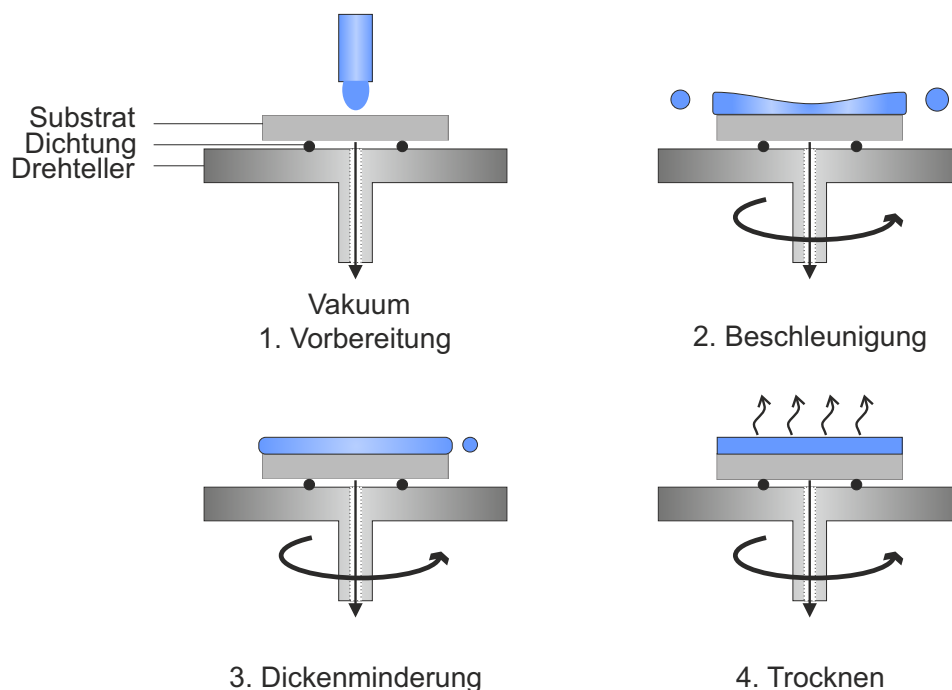


Abbildung 4.2: Schemazeichnung der vier Schritte bei der Rotationsbeschichtung (1) Aufbringen der Lösung und Ansaugen des Substrats auf dem Drehteller, (2) Beschleunigung bis zur gewünschten Drehzahl (3) Verminderung der Schichtdicke durch radiales Verdrängen der Lösung bis zum Trocknen und (4) weiteres Trocknen bis zum gewünschten Ergebnis.⁹³

sondern schmelzen zuerst. Die Rate wird hier auch nicht über eine konstante Temperatur, sondern über einen konstanten Strom gehalten.

4.1.2 Rotationsbeschichtung

Bei der Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) handelt es sich um ein weiteres Verfahren, dünne Schichten auf Substrate aufzubringen. Voraussetzung ist die Löslichkeit des verwendeten Materials. Die Schichtdicke wird beim Rotationsbeschichten über die Prozessparameter eingestellt, d.h. über die Konzentration des Materials im Lösungsmittel, die Drehzahl (ca. 500 – 6000 rpm) und die molare Masse. Für diese Parameter gibt es einen formellen Zusammenhang:

$$h_{\infty} = \omega^{-1/2} \cdot M^{a/3} \cdot c_0, \quad (4.1)$$

wobei h_{∞} die letztendlich erreichte Schichtdicke, ω die Rotationsgeschwindigkeit, M die molare Masse der Organik, a ein materialspezifischer Exponent mit einem Wert von ca. 0,75 und c_0 die Konzentration der Organik in Lösung ist.⁹⁴

Der Prozess der Rotationsbeschichtung kann durch die vier Schritte in Abbildung 4.2 beschrieben werden. Das Substrat wird durch ein Vakuum an den Drehteller gesaugt.

Danach wird die Lösung aufpipetiert und die Rotation gestartet. Es können verschiedene Beschleunigungsstufen eingestellt werden, wobei eine langsamere Anfangsbeschleunigung auch bei hoch viskosen Lösungen zu einer vollständigen Benetzung des Substrats führt. Gelangt die Rotation an ihr Drehzahlmaximum, ist der Hauptteil der aufgetragenen Lösung bereits vom Substrat herunter geschleudert worden. Danach wird der Film nur noch wenig dünner, bis das Trocknen des Films einsetzt. Ab diesem Zeitpunkt bleibt das gesamte noch vorhandene organische Material auf dem Substrat zurück, lediglich das Lösungsmittel verdampft. Das Resultat ist eine Schicht aus organischen Polymeren oder löslichen Molekülen. Restliche Lösungsmittel können durch Heizen der Proben entfernt werden. Um Mischschichten herzustellen, benötigt man ein geeignetes Lösungsmittel, das beide Stoffe löst. Im Gegensatz zum thermischen Verdampfen sind hier also nicht beliebige Kombinationen möglich.

Bei hoch viskosen Lösungen oder schnell verdampfenden Lösungsmitteln kommt es oft zu einer radialen Schlierenverteilung. Es handelt sich dabei um Höhenunterschiede.⁹⁵

Der verwendete Spin-Coater ist ein Delta 6 von Süss MicroTec.

4.1.3 Probenherstellung

Die in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Das angezeichnete "O", welches aus ITO besteht und schwach unter dem organischen Schichtstapel zu erkennen ist, dient als Anode. ITO ist ein transparentes leitfähiges Oxid und ist daher weit verbreitet in der Herstellung organischer Solarzellen. Die äußeren ITO-Streifen dienen lediglich der besseren Kontaktierung der Kathoden. Die ITO-Substrate werden vorstrukturiert von der Firma "Thin Film Devices" bezogen. Sie besitzen eine Grundfläche von $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Der Flächenwiderstand der $145 \pm 10 \text{ nm}$ dicken ITO-Schicht beträgt $15 \Omega/\square$.

Die für die Probenherstellung benötigten Substrate werden jeweils 10 min in der aufgezählten Reihenfolge in Aceton, reinst-Aceton und reinst-Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Wird PEDOT:PSS oder Hil1.3 als Loch-Injektionsschicht verwendet, wird vor der Prozessierung zusätzlich das Substrat 15 min mit UV-Ozon vorbehandelt um durch die Anlagerung von Hydroxylgruppen die Oberflächenenergie zu erhöhen und somit die Benetzung von wässrigen Lösungen zu verbessern. Der Polymer-Leiter wird mit einer Spritze und einem Membran-Filter ($0,2 \mu\text{m}$, hydrophil) aufgebracht und anschließend mit 5000 rpm 30 s mit einer Beschleunigungsrampe von 9 s rotiert. Um das restliche Wasser aus der Schicht zu bekommen, wird die Probe 60 min bei 120°C auf der Heizplatte getrocknet.

Alle bisher beschriebenen Vorgänge werden im Reinraum durchgeführt. Die kommenden Schritte finden im Hochvakuum oder in inerter N_2 -Atmosphäre in einer Glovebox statt. Proben in der Herstellung und Messung werden dabei nie der Luft ausgesetzt, da sie zwischen den Kammern mit Hilfe eines Vakuum-Transfer-Systems übergeben werden können. Nach PEDOT:PSS folgen im Allgemeinen die Donator- und Akzeptor-Schichten, welche separat oder auch gemischt aufgebracht werden. In diesem Fall werden sie bei einem Druck im Bereich von wenigen 10^{-7} mbar aufgedampft. Dabei sind Depositions-

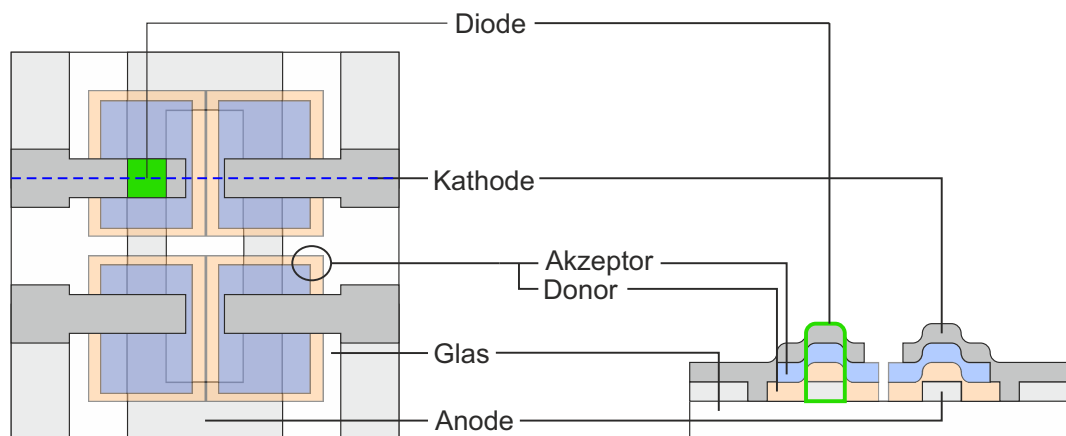


Abbildung 4.3: Schemazeichnungen der Proben. Links befindet sich die Aufsicht mit dem ITO "O". Die Kathoden-Finger führen an der Stelle des Überlapps mit dem durch die Organik verdeckten ITO zu einer Solarzelle (Diode) der Größe $2 \times 2 \text{ mm}^2$, wobei vier aktive Pixel vorliegen. Auf der rechten Seite ist der Querschnitt der Probe an der Stelle der blauen gestrichelten Linie dargestellt.⁴⁰

raten von $0,2 - 0,5 \text{ Å/s}$ üblich. Die Donor-Schicht und Akzeptor-Schichten können bei verschiedenen Substrat-Temperaturen aufgebracht werden. Dabei ist auch eine Mischung beider Materialien möglich. Typische Schichtdicken bewegen sich je nach Exzitonendifusionslänge zwischen $10 - 50 \text{ nm}$.

Anschließend werden die Proben in die Glovebox überführt und in die dort integrierte Vakuum-Kammer eingebaut. Hier können Metalle, anorganische und organische Stoffe bei einem Druck im mittleren 10^{-7} mbar -Bereich verdampft werden. Die BCP-, α -NPD-, MoO_3 , Ag- und Al-Schichten wurden in dieser Kammer prozessiert. BCP, α -NPD und MoO_3 wurden bei Raten von ca. $0,2 - 0,4 \text{ Å/s}$ verdampft. Aluminium oder Silber dient in den Solarzellen als Kathode und wird über eine Schattenmaske als abschließende Schicht aufgebracht. Dabei wird eine Rate von $1,0 \text{ Å/s}$ verwendet und eine Schichtdicke von 100 nm auf der Probe abgeschieden. Die vier Finger der Aluminium- bzw. Silber-Schicht (Abbildung 4.3), welche mit dem bedeckten ITO überlappen, bilden vier $2 \times 2 \text{ mm}^2$ große Solarzellen.

4.2 Charakterisierungsmethoden

4.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Zur Bestimmung der Oberflächentopographie wird ein Rasterkraftmikroskop (AFM, von engl. "atomic force microscope") verwendet. Dieses Mikroskop gewinnt die nötigen Topographie-Informationen aus den Kräften, die zwischen seiner Spitze und der Probe wirken. Die Änderungen werden mit einem Laserstrahl detektiert, der von der Cantileververrückseite auf eine Vierquadrantenphotodiode reflektiert wird. Der Cantilever ist eine Art Federblech, welches in Schwingung versetzt wird (nahe der Resonanzfrequenz). Die Spitze an der Vorderseite wird nahe der Oberfläche in x- und y-Richtung mittels eines Piezo-Kristalls über die Probe bewegt. Bei der Entdeckung dieser Art von Mikroskopie durch Binnig et al. 1986⁹⁶ wurde die Spitze in nicht-schwingendem Betrieb über die Oberfläche gezogen und das Höhenprofil aus der Verbiegung des Cantilevers gemessen. Im schwingenden Betrieb kann im Verlauf des Scans die Spitze attraktiven wie repulsiven Kräften ausgesetzt sein. Im ersten Fall wird die Spitze in Richtung Probe gezogen, d.h. die Amplitude der Schwingung wird größer, gleichzeitig wird aber auch die Frequenz kleiner. Um einen Höhenverlauf zu messen, gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder wird die Frequenz konstant gehalten und der Unterschied in der Amplitude gibt Aufschluss über das Höhenprofil (AM) oder die Amplitude bleibt konstant und der Frequenzunter-

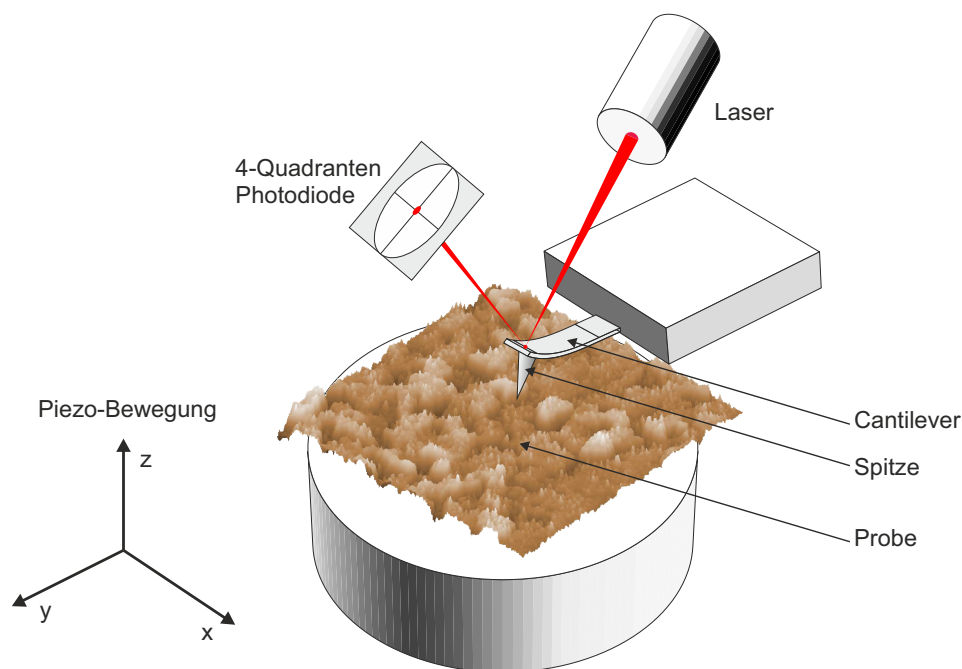


Abbildung 4.4: Schemazeichnung eines Rasterkraftmikroskops. Amplitude und Frequenz können mittels Laser und Photodiode ermittelt werden. Der Cantilever wird mit Hilfe von Piezo-Kristallen in die drei Raumrichtungen bewegt.

schied lässt eine Aussage über das Höhenprofil zu (FM). Frequenz, wie auch Amplitude können über die Bewegung des Cantilevers in z-Richtung (mittels Piezo) angeglichen werden. Das aufgenommene Höhenprofil kann danach in einer Falschfarbendarstellung oder einem dreidimensionalen Graphen dargestellt werden und liefert Einsicht in Strukturen im Nanometerbereich.

Hinsichtlich der Betriebsart werden mehrere Modi des Spitzenabstands und der Wahl des Frequenzbereichs unterschieden. Oben wurde der Contact-Modus erwähnt, welcher in den Anfängen der Rasterkraftmikroskopie genutzt wurde. Die heute genutzten Modi beruhen alle auf dem schwingenden Zustand des Cantilevers. Man unterscheidet zwischen tapping-Modus und non-contact-Modus. Beim tapping-Modus wird das Gerät mit einer Frequenz wenig kleiner der Resonanzfrequenz betrieben und es kommt dabei zu leichtem Kontakt der Spitze mit der Probe. Im non-contact-Modus (Frequenz oberhalb der Resonanzfrequenz) wird dies verhindert. Doch auch bei einer Frequenz leicht oberhalb der Resonanzfrequenz trifft die Spitze die Probe, jedoch etwas schwächer als im tapping-Modus.

Das verwendete Gerät ist ein Autoprobe CP-Research Mikroskop der Firma Thermo-Microscopes.

4.2.2 Reflektometrie

Eine wichtige Eigenschaft organischer Materialien, welche in Solarzellen Anwendung finden sollen, ist ihre Absorption. Um verschiedene Materialien zu vergleichen, bestimmt man i. A. den Absorptionskoeffizienten α , welcher unabhängig von der Schichtdicke ist. Befindet sich das Molekül in Lösung, reicht eine Transmissionsmessung und die Konzentration der Lösung aus. In Lösung sind die Moleküle im i. A. isotrop verteilt. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung eines Ladungstransferzustands unter zwei benachbarten Molekülen deutlich reduziert. Um Aussagen über dünne Schichten zu gewinnen, verspricht diese Methode deshalb nur eine erste Tendenz.

Bei dünnen Schichten reicht die Messung der Transmission nicht aus, da dünne Schichten im Gegensatz zu Lösungen Reflexion zeigen. Die Messung der Reflexion ist daher essentiell (Aufbau siehe Abbildung 4.5). Ein weiterer Vorteil aus den Messungen an dünnen Schichten, statt an Lösungen ist, dass Kristallisation zumindest in der Messrichtung im Absorptionskoeffizienten berücksichtigt sind. So kommt es bei vielen molekularen Festkörpern zur Kristallisation oder zu einer Vorzugsorientierung der Moleküle in der Schicht, was zu Doppelbrechung führt. Da Transmission und Reflexion senkrecht zum Substrat gemessen wird, d. h. in Richtung der späteren Solarzellen-Messung (direkter Einfall), ist der gemessene Absorptionskoeffizient für entsprechende Messungen relevant. Eine allgemeine Aussage über die optischen Konstanten lässt sich aus diesen Messungen allerdings nicht ableiten, da die Doppelbrechung durch die Messung in einer Richtung nicht erfasst werden kann. Abhilfe schafft bei diesen Materialien die Ellipsometrie.

Im Folgenden soll eine analytische Lösung zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten hergeleitet werden, welche zwar Mehrfachreflexion vernachlässigt, jedoch brauchbare Ergebnisse liefert. Zur Extraktion genauerer Werte muss der Schichtaufbau unter Ver-

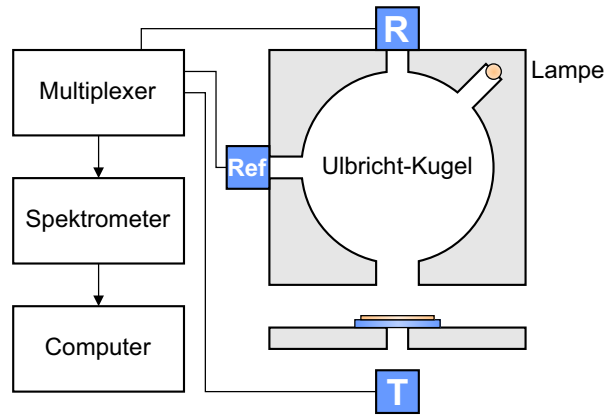


Abbildung 4.5: Schemazeichnung des Reflektometers basierend auf einer Ulbricht-Kugel. R misst die Reflexion, T die Transmission und Ref wird mit gemessen um Schwankungen in der Lampe auszugleichen.

wendung der Transmissions- und Reflexionsmessung simuliert werden.

Die Abschwächung der Intensität einer elektromagnetischen Welle beim Durchlaufen einer Probe der Dicke d ist durch das Lambert-Beersche Gesetz gegeben:

$$\frac{I_T(d)}{I_0} = \exp(-\alpha d) , \quad (4.2)$$

wobei I_T die transmittierte Intensität und I_0 die Ausgangsintensität ist. Diese Formel reicht zur Berechnung von α in Lösungen aus. Für dünne Schichten muss diese Formel nun erweitert werden, um die Reflexion der Probe mit einzubinden. Dazu wird vereinfacht davon ausgegangen, dass die einzig relevante Reflexion von der Oberseite der Probe stammt, und somit die Ausgangsintensität, die für die Transmission zur Verfügung steht mindert:

$$\frac{I_T(d)}{I_0 - I_R} = \exp(-\alpha d) , \quad (4.3)$$

wobei I_R die Intensität der Reflexion ist. Mit Erweiterung von Zähler und Nenner der linken Seite mit $1/I_0$ ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{T}{1 - R} = \exp(-\alpha d) , \quad (4.4)$$

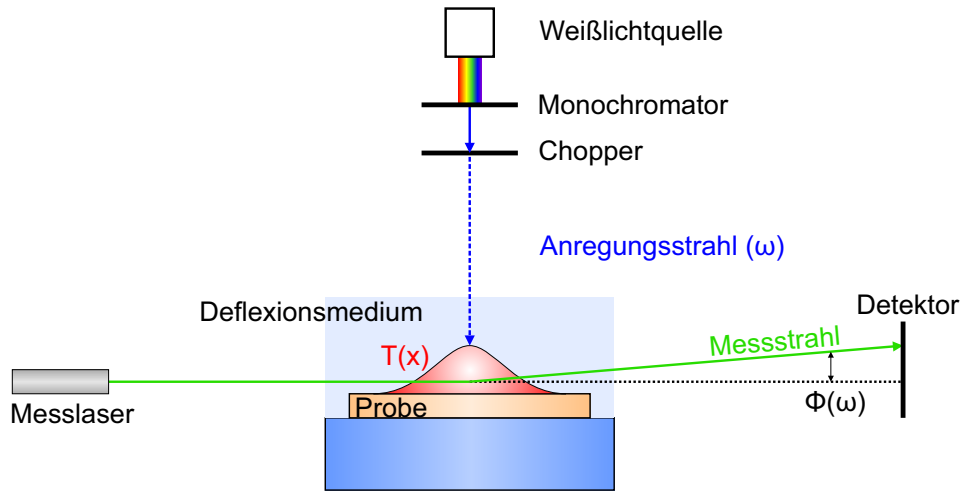


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der photothermischen Deflektionsspektroskopie. Ein modulierter Anregungsstrahl führt zu einer periodischen Erhitzung der Probe und deren Umgebung ($T(x)$). Mit einem Messlaser kann die dadurch entstehende Änderung des Brechungsindex detektiert werden und daraus äußerst sensitiv die Absorption der Probe bestimmt werden.

wobei T und R die Transmission bzw. die Reflexion ist. Da dünne Schichten immer auf Substraten gemessen werden, muss auch das Substrat in der Auswertung berücksichtigt werden. Dazu wird die Transmission und Reflexion des Substrats separat gemessen und daraus die Absorption $A_{\text{Substrat}} = 1 - T_{\text{Substrat}} - R_{\text{Substrat}}$ bestimmt:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{T}{(1 - A_{\text{Substrat}})(1 - R)} \right) . \quad (4.5)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Auswertung auf vielen Vereinfachungen basiert. So hat die folgende Gleichung nur Gültigkeit, wenn der einfallende Lichtstrahl zuerst die dünne Schicht trifft, da ansonsten die zuvor getroffene Annahme über die Reflexion keine Gültigkeit mehr hat. Zudem muss das Substrat eine geringe Reflektivität aufweisen, da sonst Interferenz-Effekte eine zu große Auswirkung haben. Dennoch hat sich die folgende Gleichung für den verwendeten Aufbau (siehe Abbildung 4.5), Schichtaufbau und die verwendete Geometrie bewährt. Im Allgemeinen sollte jedoch die Simulation der optischen Konstanten verwendet werden.

4.2.3 Photothermische Deflektionsspektroskopie

Eine um mehrere Größenordnungen höhere Sensitivität zur Bestimmung von Absorptionskoeffizienten liefert die photothermischen Deflektionsspektroskopie (PDS), welche

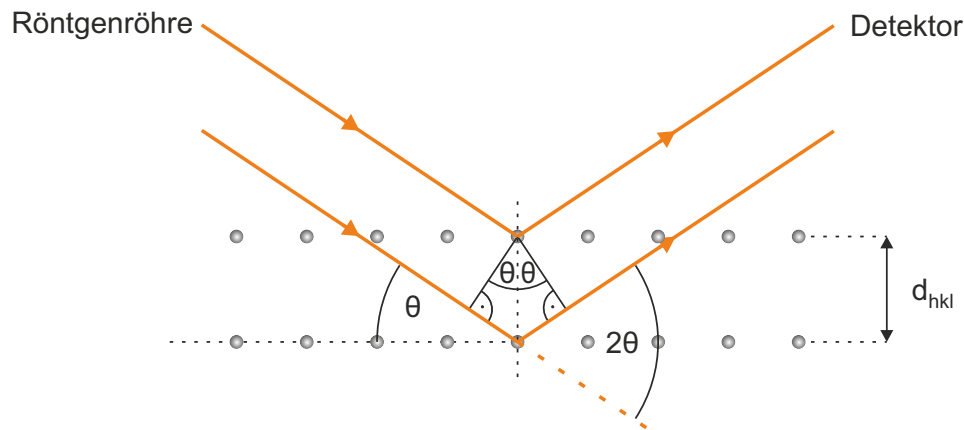


Abbildung 4.7: Strahlengang der Röntgenstrahlung im Θ - 2Θ -Scan. Die Bragg-Bedingung ist erfüllt, wenn der zusätzliche Weg des unteren Lichtstrahls gleich $n \cdot \lambda$ ist.

1980 eingeführt wurde.⁹⁷ Eine ausführliche Beschreibung dieser Messmethode findet sich in Quelle.⁹⁸ Die Messung basiert auf der Erwärmung der Probe durch Absorption von einfallendem Licht und der dadurch verursachten Änderung des Brechungsindex des umliegenden Mediums (schematischer Aufbau siehe Abbildung 4.6). Dabei wird die Probe durch einen monochromatischen, modulierten Strahl angeregt, wodurch sich die Probe durch nicht-strahlende Rekombination lokal aufheizt. Das umgebende Medium wird dadurch erwärmt und zeigt eine periodische Änderung des temperaturabhängigen Brechungsindex. Diese Änderungen werden durch einen Laserstrahl messbar, welcher nahe an der Probenoberfläche vorbeigeführt wird und aufgrund der Änderungen im Brechungsindex unterschiedlich gebeugt wird. Die Auslenkung $\Phi(\omega)$ ist ein Maß für die wellenlängenabhängige Absorption. Der Absorptionskoeffizient kann aus dieser Messung nicht direkt abgeleitet werden. Um auf diesen zu schließen, werden Messungen aus der Reflektometrie zur Kalibrierung der Kurven herangezogen.

Die PDS-Messungen, welche in Kapitel 5.3 verwendet werden, sind am Lehrstuhl für Experimentelle Halbleiterphysik am Walter Schottky Institut an der Technischen Universität München durchgeführt worden.

4.2.4 Röntgenreflektometrie

Für eine strukturelle Analyse der organischen Schichten bietet sich die Röntgenreflektometrie (XRR von engl. "X-ray reflection") an. Bei dieser Messung wird die $K_{\alpha 1}$ -Linie von Kupfer ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) verwendet. Je nach Scan-Modus, kann man die Mosaizität ('rocking'-Kurve) oder die out-of-plane Struktur (Θ - 2Θ -Scan), d.h. Netzebenen, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen, messen. Die Mosaizität gibt an, wie stark bei einer poly-kristallinen Probe die einzelnen Kristallite verkippt sind. Für diese Arbeit ist der Θ - 2Θ -Scan die relevante Messung. Über die Bragg-Gleichung

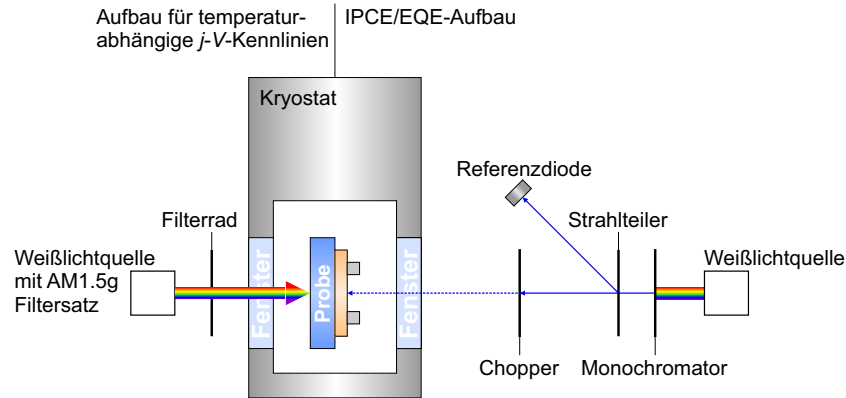


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau der Messmöglichkeiten im Kryostat. Die Probe kann zur Messung der temperaturabhängigen j - V -Kennlinien in den linken Strahlengang gedreht werden. Zur Messung der IPCE kann die Probe in den rechten Strahlengang gedreht werden.

$$\sin(\Theta) = \frac{n \lambda}{2 d_{hkl}} \quad , n \in \mathbb{N}_0 \quad (4.6)$$

kann der Netzebenenabstand d_{hkl} bestimmt werden. (hkl) sind die Millerindizes und gehören zu den reziproken Gittervektoren des Kristalls. Die Bedeutung der restlichen Größen kann der Abbildung 4.7 entnommen werden.

Das verwendete Gerät ist ein XRD 3003 PTS der Firma Seifert.

4.2.5 Elektrische Charakterisierung

Für die elektrische Charakterisierung wurden in dieser Arbeit zwei Aufbauten verwendet. Die j - V -Kennlinien der Solarzellen werden in Inert-Atmosphäre innerhalb einer Glovebox hinsichtlich ihres Dunkel- und Hellstroms bei einer ausgewählten Schrittfolge von Spannungen gemessen. Über ein Filterrad mit optischen Dichtefiltern kann die Lichtintensität eingestellt werden, wobei eine Sonne (100 mW/cm^2) die maximale Beleuchtungsstärke darstellt. Um ein Spektrum möglichst nahe am Sonnenspektrum zu erhalten, wird eine Xenon-Kurzbogenlampe (LOT-Oriel 300 W) mit einem AM1.5g Filtersatz verwendet.

Zusätzlich können in einem Stickstoff-Kryostaten temperatur- sowie wellenlängenabhängige (IPCE, von engl. "incident photon to charge efficiency") Messungen durchgeführt werden (schematischer Aufbau siehe Abbildung 4.8). Da organische Solarzellen oft nicht UV- und luftbeständig sind, können die Proben unter Ausschluss von Luft in den Kryostaten transferiert werden. Um die Degradation der Probe während der Messung zu vermeiden, kann der Probenraum auf einen Druck $< 10^{-6} \text{ mbar}$ abgepumpt werden.

Bei der temperaturabhängigen Messung sorgt eine Osram XBO 150 W Xenon-Kurzbogenlampe für die Beleuchtung. Sie wird mit Hilfe eines Satzes von Filtern dem AM1.5g Spektrum angenähert. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.9 das Sonnenspektrum³⁴ und

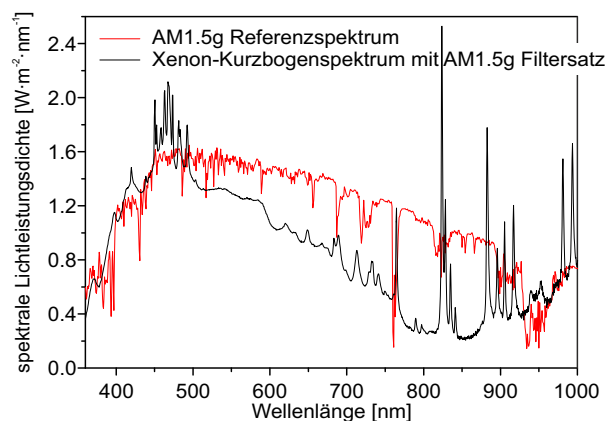


Abbildung 4.9: Vergleich von AM1.5g Referenzspektrum und dem einer Xenon-Kurzbogenlampe mit AM1.5g Filtersatz.

das aufgenommene Spektrum der Xenon-Kurzbogenlampe mit Filtern dargestellt. Die tatsächliche Lichtintensität bei der temperaturabhängigen Messung wird durch den Vergleich der Photoströme im Kryostat und im Aufbau für j - V -Kennlinien (Glovebox) ermittelt. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur gleich ist. Die Intensität sollte aus Gründen besserer Vergleichbarkeit wie im Aufbau in der Glovebox in etwa bei einer Sonne liegen. Eine Source-Measure-Unit (SMU) 236 der Firma Keithley übernimmt die Spannungsversorgung und die Strommessung der organischen Solarzelle.

Zur wellenlängenabhängigen Messung des Kurzschlussstroms wird das Licht einer weiteren Xenon-Hochdruckbogenlampe der Firma Müller Elektronik-Optik (Osram XBO 150 W Xenon-Kurzbogenlampe) gebündelt und in einem Monochromator (LOT-Oriel Instruments, Modell Omni- λ 300, vorgeschaltetes Filterrad mit Kantenfiltern) spektral aufgespalten. Es können Wellenlängen im Bereich von 360 – 1100 nm in 1 nm-Schritten ausgekoppelt und für die Kurzschlussstrommessung genutzt werden. Mittels Strahlteiler wird ein Teil des monochromatischen Lichts auf eine Si-Photodiode (OSRAM, BPW34B) mit bekannter IPCE geleitet. Ausgelesen wird sie von der zuvor erwähnten SMU. Der Strahlengang zur Probe wird chopped und der Kurzschlussstrom mit einem Lock-in-Verstärker (SR830 der Firma Stanford Research Systems) ausgelesen. Zur Kalibrierung des Messplatzes wird anstelle der Probe eine zur Referenzdiode baugleiche Photodiode eingebaut und ein Faktor für jede Wellenlänge ermittelt. Unter dessen Zuhilfenahme, der bekannten IPCE der Referenzzelle und dem Vergleich der Ströme von Referenzzelle und Probe, kann die IPCE der Probe bestimmt werden. Durch das ständige Mitmessen der Referenzdiode werden so zudem Schwankungen und Alterungseffekte der Lampe ausgeglichen.

Thermodynamisches Effizienzlimit von Donor/Akzeptor-Solarzellen

Sonnenenergie kann auf verschiedene Weisen gewonnen werden. Dazu gehören neben natürlichen Mechanismen, wie der Photosynthese, auch künstliche Prozesse, wie die Solarthermie und die Photovoltaik (PV). Der Solarthermie liegt dabei die solarthermische Konversion zugrunde, d. h. dass das gesamte Sonnenspektrum zur Erzeugung von Wärme genutzt werden kann, welche anschließend im Rahmen des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik in elektrische Energie umgewandelt wird. Sie funktioniert demnach wie eine klassische Wärmekraftmaschine und wird aus thermodynamischer Sicht am besten durch das Carnot-Limit beschrieben. Die Photovoltaik dagegen unterliegt der photochemischen Konversion, was bedeutet, dass zur Umwandlung in nutzbare Energie nur Licht ab einer bestimmten Wellenlänge beiträgt.^{99,100} Die Limitierung ist daher stärker als im Carnot-Prozess. Eine Theorie dazu wurde von Shockley und Queisser 1961 veröffentlicht, wobei neben dem Effizienzlimit auch ein Limit für alle anderen Kenngrößen von anorganischen Solarzellen beschrieben wird.^{36,101} Im weiteren Verlauf des Kapitels wird neben der Erläuterung des Shockley-Queisser-Limits auch auf Anpassungen der Theorie eingegangen, welche eine bessere Abschätzung für Donor/Akzeptor-Solarzellen liefert. Zudem werden Parameter für die Beschreibung realer organischer Solarzellen eingeführt und am Modellsystem DIP/C₆₀ überprüft. Die Ergebnisse wurden im Zuge dieser Doktorarbeit unter dem Titel "Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-Acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C₆₀-Based Planar Heterojunction Devices" im Journal *Advanced Energy Materials*, 2, 1100-1108, 2012 veröffentlicht.²⁹

5.1 Das Shockley-Queisser Limit

Alle Berechnungen zum klassischen Shockley-Queisser-Limit für anorganische Solarzellen basieren auf der Veröffentlichung von Shockley und Queisser.³⁶ Zur Berechnung müssen

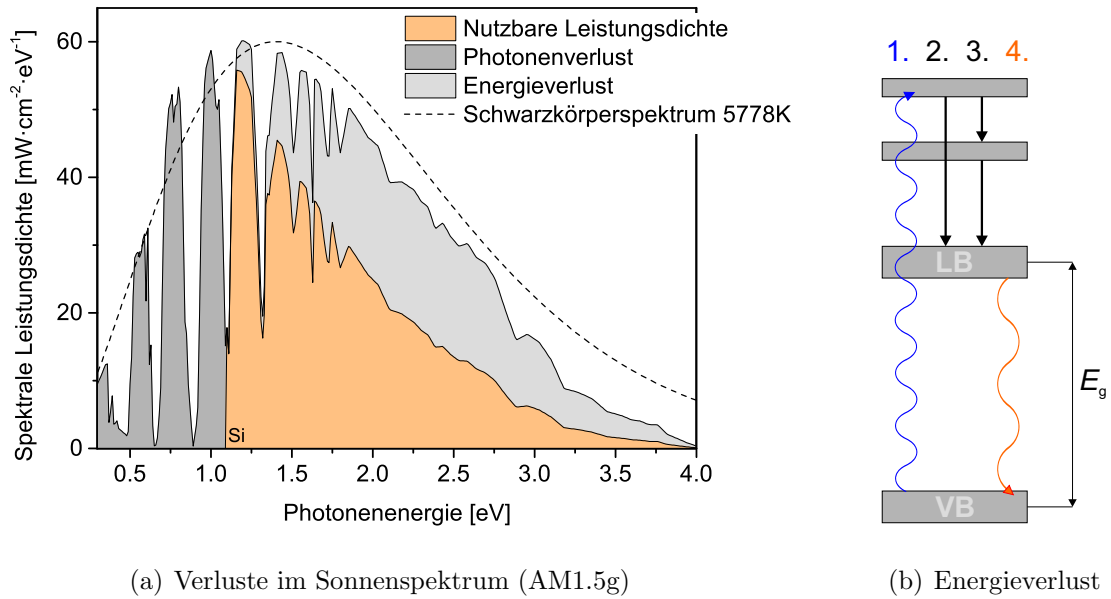


Abbildung 5.1: (a) Spektrale Leistungsdichte der Sonne auf der Erde mit Kennzeichnung der Verlustkanäle am Beispiel einer Silizium-Solarzelle (b) Energieverlust von hoch energetischen Photonen durch nicht strahlende Prozesse: 1. Absorption, 2. ein- oder 3. mehrstufige Energieabgabe in Form von Wärme und 4. strahlende Rekombination

zuerst einige Annahmen getroffen werden. Die fundamentalste Annahme ist dabei, dass der einzige Verlustkanal die spontane Emission durch Rekombination von Elektronen und Löchern ist. Absorptions- und Emissionskoeffizient einer Solarzelle sind gleich, so dass im thermischen Gleichgewicht bei Leerlauf der Solarzelle eine Balance zwischen absorbiertem und emittiertem Photonenfluss besteht. Die Solarzelle und die Sonne können als schwarze Körper betrachtet werden.¹⁰² Zudem wird von einer idealen Solarzelle ausgegangen, d. h. Licht mit Energien oberhalb der Bandlücke wird vollständig absorbiert:

$$\alpha(E) = \begin{cases} 0 & \text{für } E < E_g \\ 1 & \text{für } E \geq E_g \end{cases}, \quad (5.1)$$

wobei E die Photonenenergie beschreibt, $\alpha(E)$ bzw. E_g die Absorption bzw. die Bandlücke des Halbleiters. Eine weitere Annahme ist die verlustfreie Umwandlung von absorbierten Photonen in freie Ladungsträger (ein Elektron/Loch-Paar pro Photon). Im Falle anorganischer kristalliner Halbleiter ist dies wegen der hohen dielektrischen Konstanten und der damit verbundenen Ladungsträgerabschirmung gegeben. Die Ausbildung von gebundenen Exzitonenzuständen kann durch die thermische Energie bei Raumtempera-

tur überwunden werden.

Dennoch ergeben sich daraus für die Solarzelle zwei erhebliche Verlustkanäle. Zum einen liefern Photonen mit Energien kleiner als die Bandlücke bei der Energiegewinnung keinen Beitrag (siehe Abbildung 5.1 a dunkelgraue Fläche), zum anderen geht die überschüssige Energie von Photonen mit Energien oberhalb der Bandlücke in Form von Wärme verloren (siehe Abbildung 5.1 a hellgraue Fläche, Abbildung 5.1 b).

Im Weiteren folgt unter Berücksichtigung der drei getroffenen Annahmen die Berechnung der charakteristischen Kenngrößen einer Solarzelle in Abhängigkeit der Bandlücke. Dazu wird zunächst der von der Sonne eingehende Photonenfluss berechnet. Dieser kann mit Hilfe des Planck'schen Strahlungsgesetzes hergeleitet werden, da die Sonne als schwarzer Körper bei 5778 K angesehen werden kann. Die folgenden Graphen werden jedoch auch immer eine Berechnung auf Grundlage des AM1.5g (nach dem Standard ASTM E892) Spektrums beinhalten. Außerdem ist zur besseren Anschaulichkeit der jeweilige Wert für eine Silizium-Solarzelle bei einer Bandlücke von 1,12 eV markiert.

Beginnend mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz in der Energiedarstellung (tiefgestellter Index "E"):

$$M_E(T) \cdot dA \cdot dE = \frac{2 \cdot \pi}{h^3 \cdot c^2} \cdot \frac{E^3}{\exp\left(\frac{E}{k \cdot T}\right) - 1} \cdot dA \cdot dE, \quad (5.2)$$

wobei $M_E^O(T)$ die spektrale Leistungsdichte, h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur beschreibt, kann der spektrale Photonenfluss an der Oberfläche (hochgestellter Index "O") des schwarzen Körpers $N_E^O(T)$ geschrieben werden als:

$$N_E^O(T) dE = \frac{M_E^O(T)}{E} \cdot dE = \frac{2 \cdot \pi}{h^3 \cdot c^2} \cdot \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{k \cdot T}\right) - 1} \cdot dE. \quad (5.3)$$

Der für die Solarzelle relevante spektrale Photonenfluss der Sonne ist aufgrund des Abstands zur Erde jedoch viel geringer und kann durch einen geometrischen Faktor korrigiert werden. Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Sonnenoberfläche (Radius r_S) zur Oberfläche einer Kugel mit dem Radius Sonne-Erde r_{SE} :

$$f_S = \frac{4 \cdot \pi \cdot r_S^2}{4 \cdot \pi \cdot r_{SE}^2} = \frac{r_S^2}{r_{SE}^2} \approx 2,17 \cdot 10^{-5}. \quad (5.4)$$

Damit ergibt sich für den spektralen Photonenfluss der Sonne auf der Erde (hochgestellter Index "E" für Abstand Erde) $N_E^E(T_S = 5778 \text{ K})$:

$$N_E^E(T_S = 5778 \text{ K}) \cdot dE = \frac{2 \cdot \pi \cdot f_S}{h^3 \cdot c^2} \cdot \frac{E^2}{\exp\left(\frac{E}{k \cdot T_S}\right) - 1} \cdot dE, \quad (5.5)$$

wobei die Sonne als schwarzer Körper mit einer Temperatur von 5778 K betrachtet wird. Der spektrale Verlauf ist in Abbildung 5.2 neben dem AM1.5g, sowie dem AM0 Spektrum dargestellt. Die Wahl der Schwarzkörpertemperatur der Sonne zu 5778 K hat seinen Ursprung im AM0 Spektrum. Die Lichtleistungsdichte beider Spektren ist gleich, wodurch ein Schwarzkörper bei 5778 K das Sonnenspektrum am besten beschreibt.

Aus $N_E^E(T_S = 5778 \text{ K})$ kann durch Integration von 0 bis ∞ , der Berücksichtigung der stufenförmigen Absorption aus Gleichung 5.1 und der oben genannten Annahme, dass absorbierte Photonen direkt in freie Ladungsträger dissoziieren, die Kurzschlussstromdichte j_{SC} (SC, engl. "short circuit") einer Solarzelle berechnet werden:

$$j_{SC} = e \cdot \int_0^\infty \alpha(E) \cdot N_E^E(T_S) \cdot dE = e \cdot \int_{E_g}^\infty N_E^E(T_S) \cdot dE, \quad (5.6)$$

wobei e die Elementarladung ist. In Abbildung 5.3 ist j_{SC} gegen die Energie der Bandlücke des Halbleiters aufgetragen. Mit anwachsender Bandlücke sinkt die Kurzschlussstromdichte, was gleichbedeutend mit einer Verkleinerung der gelben Fläche in Abbildung 5.2 ist.

Sind im Gegensatz zum Kurzschluss die Kontakte der Solarzelle geöffnet, können keine Ladungen mehr abfließen und es kommt zu einer Ladungsakkumulation an den beiden Kontakten. Dies führt zu einer äußeren Spannung. Nach kurzer Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, bei dem die Diffusion der Ladungsträger an die Kontakte durch das entstehende elektrische Feld kompensiert wird, wodurch die abgreifbare Spannung die Leerlaufspannung V_{OC} (OC, engl. "open circuit") erreicht. Alle weiteren absorbierten Photonen müssen deshalb reemittiert werden, andernfalls würde die Ladungsakkumulation ins Unendliche steigen. Das erzeugte elektrische Feld wirkt dem jedoch entgegen. Im idealen Fall kann dabei die Solarzelle als schwarzer Körper bei Raumtemperatur (300 K) angesehen werden. Zur Berechnung der Leerlaufspannung muss jedoch zuerst noch die Shockley-Gleichung für ideale Dioden eingeführt werden.¹⁰³

$$j_D = j_0 \cdot \left(\exp\left(\frac{V \cdot e}{k \cdot T}\right) - 1 \right), \quad (5.7)$$

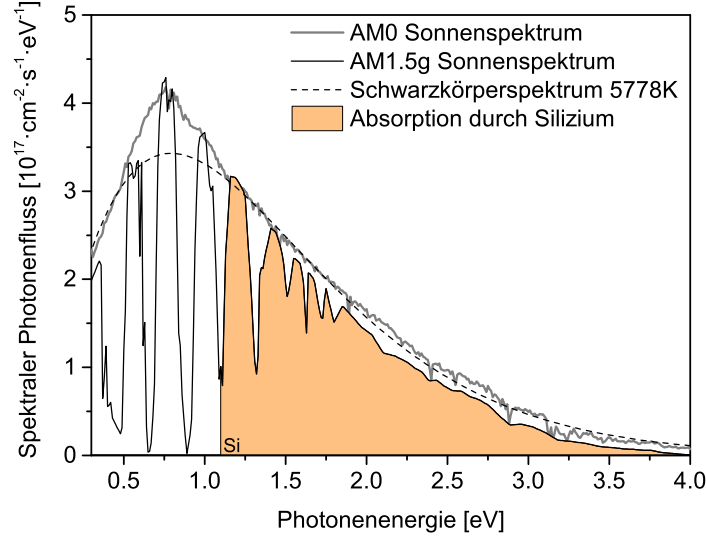


Abbildung 5.2: Spektraler Photonenfluss der Sonne auf der Erde (AM1.5g) und extraterrestisch (AM0 mit Fit durch ein Schwarzkörperspektrum bei 5778 K). In gelb: Anteil der Photonen, der durch einen idealen Halbleiter mit der Bandlücke von Silizium absorbiert werden kann.

wobei j_D der Gesamtstrom der Diode ist und ein Äquivalent zur Anzahl emittierter Photonen darstellt. j_0 wird als Sättigungsstromdichte bezeichnet und entspricht der Schwarzkörperemission bei entsprechender Umgebungstemperatur T_C und kann als

$$j_0 = e \cdot \int_0^\infty \alpha(E) \cdot N_E^O(T_C) \cdot dE = e \cdot \int_{E_g}^\infty N_E^O(T_C) \cdot dE \quad (5.8)$$

geschrieben werden. Der zweite Multiplikator in Gleichung 5.7 ist somit als Verstärkung der Schwarzkörperstrahlung durch Anlegen eines äußeren Feldes und einer damit verbundenen zusätzlichen Ladungsträgerinjektion zu betrachten. Experimentell ist j_0 über eine I-V-Messung der Solarzelle im Dunklen zugänglich.^{104–106} Zu beachten ist, dass der experimentell ermittelte Wert von j_0 nicht dem rein strahlenden Anteil aus Gleichung 5.8 entspricht, sondern einen nicht-strahlenden Anteil beinhaltet (siehe Kapitel 5.3). Erweitert man die ideale Dioden Gleichung 5.7 mit $-j_{SC}$ so erhält man die Gleichung für eine ideale Solarzelle:

$$j_D = j_0 \cdot \left(\exp \left(\frac{V \cdot e}{k \cdot T} \right) - 1 \right) - j_{SC} , \quad (5.9)$$

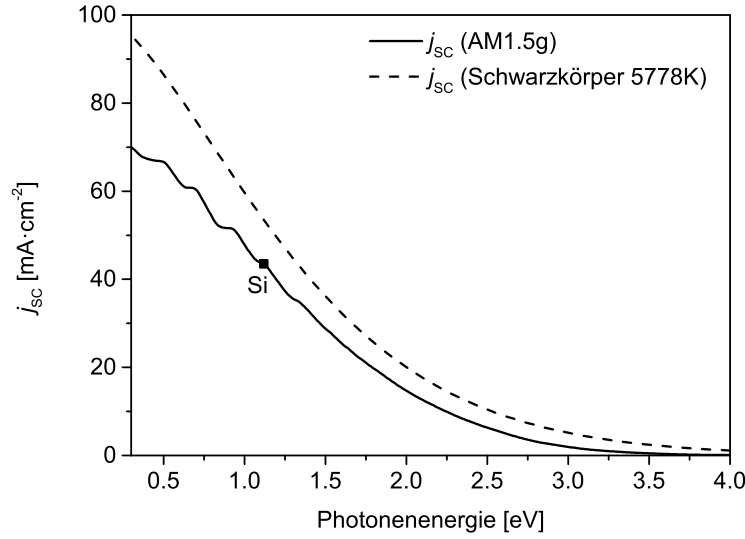


Abbildung 5.3: j_{sc} gegen die Bandlücke, bestimmt aus dem AM1.5g Spektrum und dem Schwarzkörper-Spektrum bei 5778 K.

Somit sind alle Gleichungen eingeführt, um die Leerlaufspannung zu berechnen. Dabei fließt in der Solarzelle im Fall von V_{OC} kein Strom, j_D ist somit 0, was einem Gleichgewicht von Emissionsstrom und Absorptionsstrom entspricht. Gleichung 5.9 kann somit umgeschrieben werden zu:

$$V_{OC} = \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(\frac{j_{sc}}{j_0} + 1 \right) . \quad (5.10)$$

Unter Einbeziehen der Gleichungen 5.6 und 5.8 kann V_{OC} auch als

$$V_{OC} = \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(\frac{\int_{E_g}^{\infty} N_E^E(T_s) \cdot dE}{\int_{E_g}^{\infty} N_E^O(T_C) \cdot dE} + 1 \right) \quad (5.11)$$

geschrieben werden. Die Entwicklung von V_{OC} ist in Abbildung 5.4 aufgetragen. Dabei ist V_{OC} stets kleiner als das Äquivalent der Bandlücke. Dies liegt an den unvermeidbaren strahlenden Verlusten bei endlicher Solarzellentemperatur (in diesem Fall 300 K) und kann teilweise auf entropische Verluste zurückgeführt werden. Dabei kommt es durch die Absorption vom eingestrahlteten nahezu parallelen Sonnenlicht ($\Omega_s = 6 \cdot 10^{-5} \text{ sr}$) und

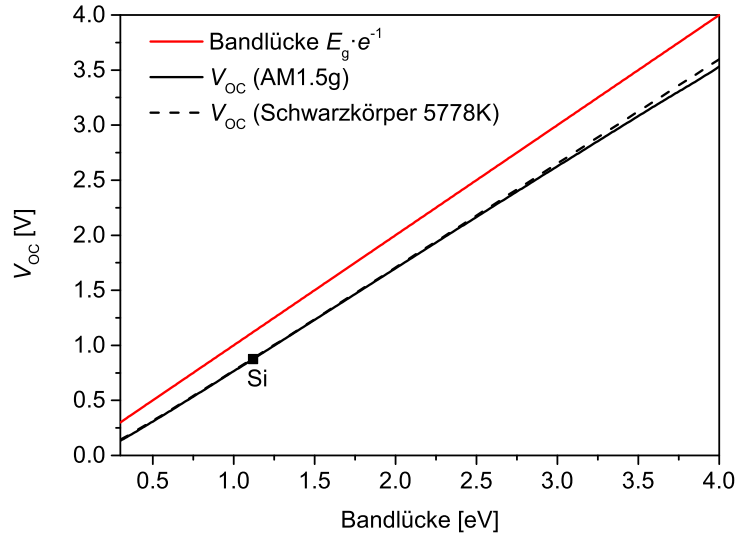


Abbildung 5.4: V_{OC} gegen die Bandlücke, bestimmt aus dem AM1.5g Spektrum und dem Schwarzkörper-Spektrum bei 5778 K. V_{OC} ist immer kleiner als das Spannungsäquivalent zur Bandlücke.

der Emission der Solarzelle in den oberen Halbraum ($\Omega_C = 2\pi$) zu einer Entropieerhöhung.¹⁰⁷

Vergleicht man den Verlauf von V_{OC} mit dem von j_{SC} , ist zu erkennen, dass sie gegenläufig sind und sich somit ein Maximum der Effizienz von Solarzellen für eine bestimmte Bandlücke einstellen wird. Um diesen Punkt zu finden, muss daher zuerst die Effizienz der Solarzelle in Abhängigkeit der Bandlücke berechnet werden. Zu ihrer Bestimmung wird der Punkt maximaler Leistung benötigt. Dazu wird die Gesamtleistung der Solarzelle P_C nach der Spannung abgeleitet und gleich 0 gesetzt:

$$\frac{dP_C}{dV} = \frac{d(j_D \cdot V)}{dV} = 0. \quad (5.12)$$

Daraus ergibt sich die Position des Maximums bei V_{MPP} (MPP, von engl. "maximum power point"), welches durch Lösen von Gleichung 5.12 als

$$V_{OC} = V_{MPP} + \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(1 + \frac{V_{MPP} \cdot e}{k \cdot T_C} \right) \quad (5.13)$$

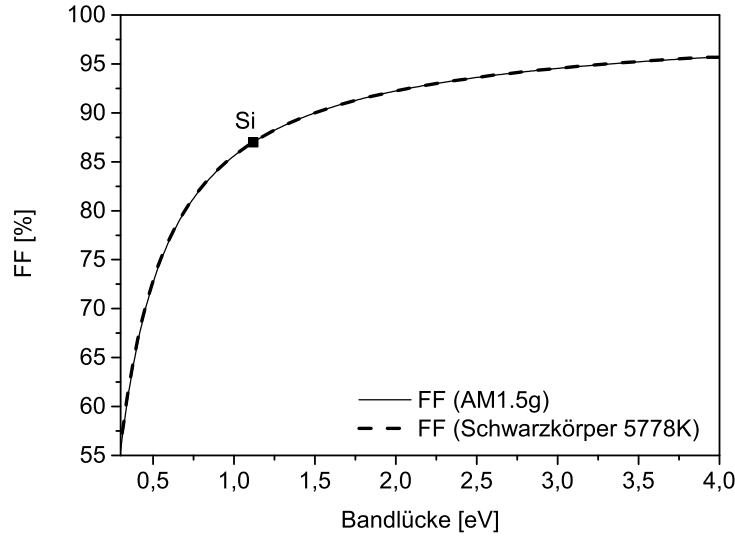


Abbildung 5.5: FF gegen die Bandlücke, bestimmt aus dem AM1.5g Spektrum und dem Schwarzkörper-Spektrum bei 5778 K. Der Füllfaktor zeigt in Abhängigkeit des zugrunde liegenden Spektrums für den gesamten Bereich der aufgetragenen Bandlücke keine nennenswerten Unterschiede.

beschrieben wird. V_{MPP} kann numerisch aus dieser transzendenten Gleichung ermittelt werden und führt durch Einsetzen in Gleichung 5.7 zur Stromdichte am Punkt maximaler Leistung j_{MPP} .

Unter Verwendung von V_{MPP} und j_{MPP} lässt sich die dritte charakteristische Größe, der Füllfaktor (FF) bestimmen zu

$$FF = \frac{j_{MPP} \cdot V_{MPP}}{j_{SC} \cdot V_{OC}} . \quad (5.14)$$

Der Füllfaktor zeigt unabhängig vom Spektrum einen nahezu identischen Verlauf (siehe Abbildung 5.5). Mit FF sind damit alle wichtigen Kenngrößen zur Berechnung der Effizienz η_{PCE} (PCE, von engl. "power conversion efficiency") gegeben:

$$\eta_{PCE} = \frac{j_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF}{p_{IL}} = \frac{j_{MPP} \cdot V_{MPP}}{p_{IL}} , \quad (5.15)$$

wobei p_{IL} (IL, von engl. "incident light") die einfallende Lichtleistungsdichte ist und durch Verwendung von Gleichung 5.2 zu:

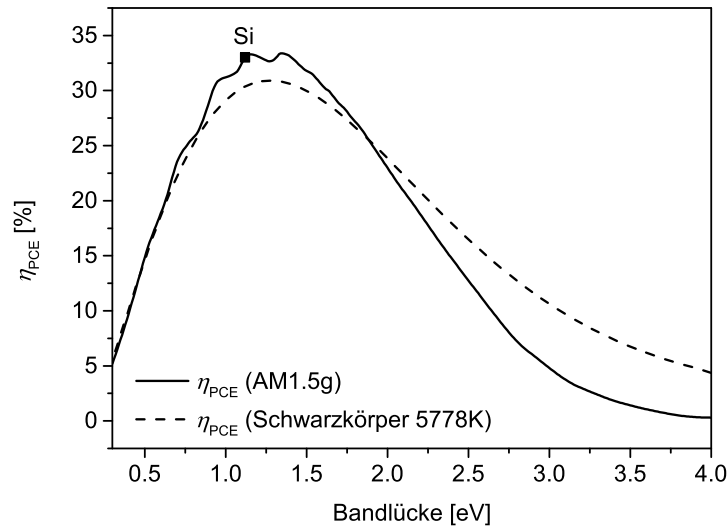


Abbildung 5.6: η_{PCE} gegen die Bandlücke mit Maximum bei 33 % bzw. 31 %, bestimmt aus dem AM1.5g Spektrum und dem Schwarzkörper-Spektrum bei 5778 K.

$$p_{\text{IL}} = f_{\text{S}} \cdot \int_0^{\infty} M_E^{\text{O}}(T_{\text{S}}) \cdot E \quad (5.16)$$

bestimmt ist. Die Auftragung gegen die Bandlücke (Abbildung 5.6) zeigt für die Berechnungen aus dem AM1.5g Spektrum einen Bereich zwischen 1,0 eV und 1,6 eV, in dem η_{PCE} über 30 % liegt, wobei es für 1,34 eV mit 33,4 % das Maximum erreicht. Das unregelmäßige AM1,5g Spektrum führt dabei sogar zu einem höheren maximalen Wirkungsgrad als das Schwarzkörperspektrum bei 5778 K (Maximum bei knapp 31 %). Dabei muss jedoch beachtet werden, dass dem Schwarzkörperspektrum eine höhere Gesamtlichtleistung zugrunde liegt, da es für eine möglichst realistische Beschreibung des extraterrestrischen Spektrums (AM0) benutzt wird (siehe Abbildung 5.2). Auf der Erde wird durch die Atmosphäre (H_2O , CO_2) allerdings ein erheblicher Teil des Lichts absorbiert, was zu einer Verringerung der Lichtleistung von $137 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Schwarzkörper 5778 K, AM0) zu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (AM1.5g) führt. Vergleicht man daher die Ausgangsleistung zweier idealer Solarzellen gleicher Fläche und maximaler Effizienz im jeweiligen Spektrum, zeigt sich, dass die Solarzelle im Schwarzkörperspektrum trotz geringerem Wirkungsgrad 1,26 mal mehr Leistung bringt.

Des weiteren sieht man an der Lage in Abbildung 5.6, dass Silizium für die Wissenschaft ein Glücksgriff ist, da bei einer Bandlücke von 1,12 eV ein maximaler Wirkungsgrad von 33 % möglich ist und das Element schon 1941,¹⁰⁸ weit vor der Veröffentlichung der Theo-

rie über das Effizienzlinit von Solarzellen 1961 von Shockley und Queisser,³⁶ verwendet wurde. Zudem ist Silizium global in großen Mengen verfügbar, da es mit etwa 17 %^{109,110} das dritthäufigste Element auf der Erde und mit ca. 29 %¹¹¹ sogar das zweithäufigste in der äußeren Erdkruste ist. Dadurch ist Silizium bis heute das meist verwendete Material in handelsüblichen Photovoltaikmodulen. Die fortwährende Forschung an siliziumbasierter Photovoltaik bringt den Wirkungsgrad an Modulen stetig voran,^{112,113} wobei der Rekord für die maximal erzielte Effizienz an ein-kristallinen Labor-Solarzellen mit 25 % schon 1999 erzielt wurde.^{4,114}

5.2 Modifikation für Donor/Akzeptor Solarzellen

Verglichen zur anorganischen Photovoltaik ist die Funktionsweise von organischen Solarzellen (i.A. Donor/Akzeptor Solarzellen) aufgrund der exzitonischen Natur der Lichtanregung sehr unterschiedlich. Der Ursprung dieser starken Exzitonenbindung von ca. 0,5 eV findet sich in der schwachen Wechselwirkung zwischen den Molekülen des organischen Festkörpers (Van-der-Waals Kräfte), was in einer niedrigen dielektrischen Konstante und damit geringen elektronischen Delokalisierung resultiert.¹¹⁵ Zur Lösung dieses Problems führte die Einführung des Donor/Akzeptor Übergangs durch Tang 1986,^{20,116} wobei Exzitonen durch einen Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen zwei Materialien (Donor und Akzeptor) mit zueinander passenden Energieniveaus dissoziieren können. Durch den nötigen Versatz der HOMO- (von engl. "highest occupied molecular orbit") und LUMO-Niveaus (von engl. "lowest unoccupied molecular orbit") beider Materialien (siehe Abbildung 5.7 a) entsteht jedoch ein intrinsischer Energieverlust, welcher V_{OC} und damit auch den Wirkungsgrad verringert. Zudem sind Ladungsträgererzeugung und -rekombination nicht mehr nur auf die optische Bandlücke der Einzelmaterialien E_g beschränkt, sondern hängen zusätzlich von der Energie des Ladungstransferzustands E_{CT} (CT, von engl. "charge transfer"), welcher sich an der Grenzfläche zwischen den Molekülen der zwei verwendeten Materialien ausbildet, und dessen relativer Absorptions- bzw. Emissionsstärke (α_{CT}) ab. Solange α_{CT} sehr klein ist, findet die Absorption von Licht weiterhin hauptsächlich in den Einzelmaterialien statt. Die Ladungsträgerrekombination findet dagegen bevorzugt an der Donor/Akzeptor Grenzfläche statt und hat dadurch starke Auswirkungen auf V_{OC} .

Die im Folgenden erläuterten Anpassungen des Shockley-Queisser Limits sind im Zuge der Doktorarbeit entstanden und geben die dabei veröffentlichte Publikation in detaillierter Form wieder.²⁹ Zu erwähnen ist, dass Vorarbeiten von Kirchartz et al.,¹¹⁷ Vandewal et al.¹¹⁸ und Giebink et al.¹¹⁹ mit eingeflossen sind, sowie J. A. Koster parallel jedoch unabhängig an der Modifikation des Shockley-Queisser-Limits gearbeitet hat.¹²⁰

Für die Herleitung der Theorie für das Effizienzlinit von Donor/Akzeptor Solarzellen sind die Annahmen, wie sie für das klassische Shockley-Queisser Limit gelten, zu übernehmen. Sie sind in der folgenden Liste noch einmal kurz zusammengefasst:

1. Einziger Verlust ist die spontane Emission durch rekombinierende Elektronen und Löcher, Absorptions- gleich Emissionskoeffizient

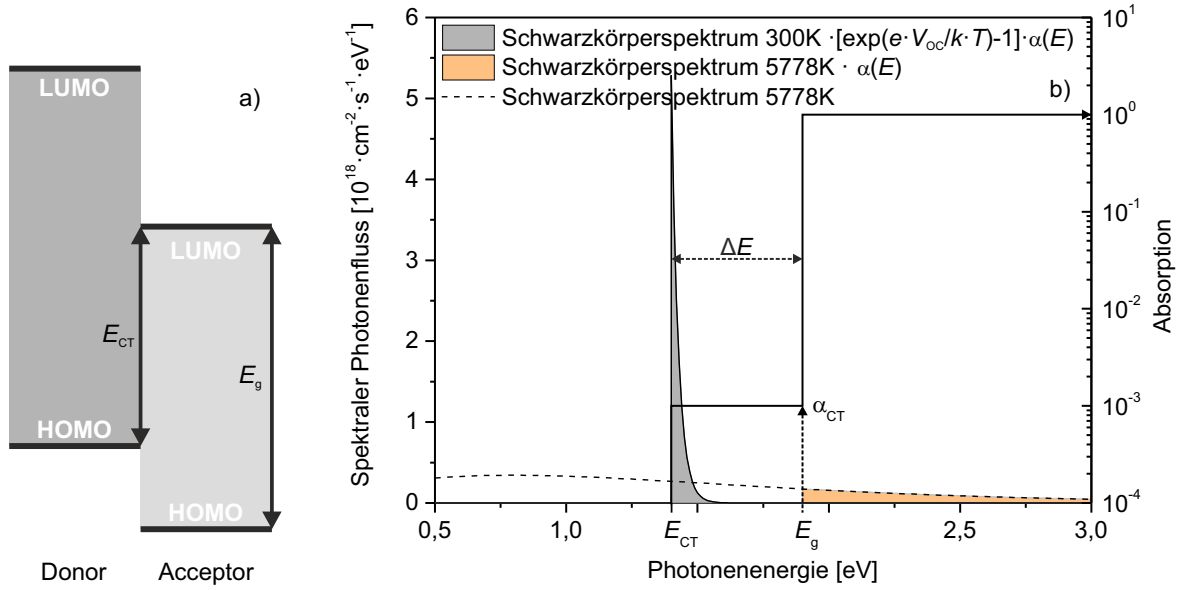


Abbildung 5.7: (a) Relative Lage der Energieniveaus in einer organischen Solarzelle mit der optischen Bandlücke E_g und der resultierenden Energie des Ladungstransferzustands E_{CT} . (b) Spektraler Photonenfluss und Stufenfunktion der Absorption einer Donor/Akzeptor Solarzelle. Die gestrichelte Linie beschreibt den spektralen Photonenfluss der Sonne (Schwarzkörper 5778 K), was durch Multiplikation mit dem Absorptionsspektrum zur gelb unterlegten Fläche (durch die Solarzelle absorbierte Anteil) führt. Die grau unterlegte Fläche beschreibt den emittierten Photonenfluss der Solarzelle (Schwarzkörper 300 K) im Leerlaufzustand. Absorbierter (gelbe Fläche) und emittierter Photonenfluss (graue Fläche) sind dabei identisch.

2. Alle Photonen oberhalb der Bandlücke werden absorbiert
3. Jedes absorbierte Photon führt verlustfrei zu einem freien Elektron-Loch-Paar

Diese Eigenschaften gelten in der theoretischen Beschreibung für Donor, wie auch Akzeptor. Als zusätzliche Größen kommen zur Beschreibung von Donor/Akzeptor Solarzellen die oben eingeführten Größen E_{CT} ($\Delta E = E_g - E_{CT}$) und α_{CT} . Es ist zu beachten, dass die modifizierte Theorie eine weitere Einschränkung der Shockley-Queisser-Theorie darstellt und daher im Allgemeinen kleinere obere Effizienzlimes vorhersagt. Das eigentliche Shockley-Queisser Limit ist jedoch als Spezialfall in der Theorie enthalten und stellt auch hier die absolute obere Grenze dar.

Des Weiteren ist zu beachten, dass die Bindungsenergie der Exzitonen nicht separat in der Theorie behandelt wird, sondern durch die Konvention, dass E_g die optische Bandlücke des Halbleiters darstellt (nicht die des einzelnen Moleküls oder die Transportlücke), enthalten ist. Zudem spielt für die Berechnung weder die mikroskopische Struktur des Ladungstransferzustands (lokalisiert oder delokalisiert) eine Rolle noch die Frage, ob dieser Zustand der Coulomb-Wechselwirkung unterliegt oder nicht.^{121,122} In der vorliegenden Betrachtung ist E_{CT} ein einfacher Parameter, der vorgibt bei welcher Energie strahlende

Rekombination auftritt und wie dies mit den Kenngrößen einer Donor/Akzeptor Solarzelle zusammenhängt.

Die grundlegende Anpassung für Donor/Akzeptor Solarzellen ist verknüpft mit dem Versatz der Energielevel zwischen Donor und Akzeptor (siehe Abbildung 5.7 a). Der dadurch entstehende Ladungstransferzustand kann durch Licht angeregt werden. Zudem liegt der Zustand energetisch günstig für die Rekombination von Ladungsträgern. Somit lässt sich dem Ladungstransferzustand eine gewisse Absorptionsstärke α_{CT} zuweisen, welche jedoch viel geringer ist, als die der Absorber (Donor und Akzeptor) und sich typischerweise im Bereich 10^{-4} bis 10^{-2} befindet (relativer Wert zur Hauptabsorption).¹²³ Die daraus resultierende Stufenfunktion in der Absorption ist in Abbildung 5.7 b aufgetragen und stammt aus der Erweiterung von Gleichung 5.1 zu:

$$\alpha(E) = \begin{cases} 0 & \text{für } E < E_{CT} \\ \alpha_{CT} & \text{für } E_{CT} \leq E < E_g \\ \alpha_0 = 1 & \text{für } E \geq E_g \end{cases} \quad (5.17)$$

Zudem ist in Abbildung 5.7 b in gelb der Anteil des Sonnenspektrums markiert, der von der Solarzelle absorbiert wird und in grau der emittierte Photonenfluss der Solarzelle im Leerlaufzustand. Gelbe und graue Fläche sind identisch, d.h. emittierter und absorbierter Photonenfluss sind gleich groß, wenn sich die Solarzelle im Leerlauf befindet. Zu erkennen ist, dass die Absorption fast ausschließlich von Donor und Akzeptor kommt, wogegen der Ladungstransferzustand die Emission dominiert.

Für die Berechnung der Kenngrößenlimits hat die Stufenfunktion eine Auswirkung auf Gleichung 5.6 und 5.8. Sie lassen sich durch Einbeziehen von α_{CT} schreiben als:

$$j_{SC} = e \cdot \left(\alpha_{CT} \cdot \int_{E_{CT}}^{E_g} N_E^E(T_S) \cdot dE + \int_{E_g}^{\infty} N_E^E(T_S) \cdot dE \right) \quad (5.18)$$

und

$$j_0 = e \cdot \left(\alpha_{CT} \cdot \int_{E_{CT}}^{E_g} N_E^O(T_C) \cdot dE + \int_{E_g}^{\infty} N_E^O(T_C) \cdot dE \right) \quad (5.19)$$

Alle weiteren Kenngrößen lassen sich mit Hilfe der beiden Gleichungen äquivalent zum klassischen Shockley-Queisser Limit berechnen. Dabei kann durch die zusätzlichen Größen nur noch ein Limit für eine bestimmte Kombination ΔE und α_{CT} berechnet werden. Das obere Limit für die Gesamtheit an möglichen Kombinationen für Donor/Akzeptor

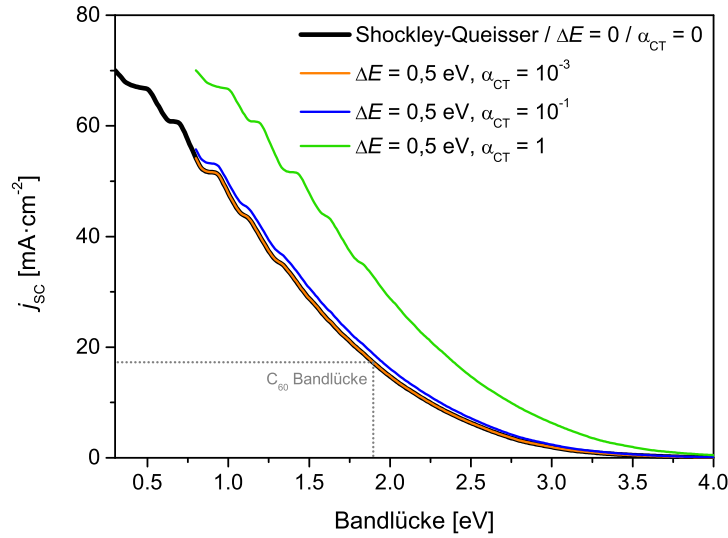


Abbildung 5.8: Maximale Kurzschlussstromdichte gegen Bandlücke für Donor/Akzeptor Solarzellen mit $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und variierendem α_{CT} . Für Werte von α_{CT} im physikalisch relevanten Bereich ist die Abweichung vom Shockley-Queisser Limit vernachlässigbar. Grau gepunktet sind die für eine DIP/ C_{60} Solarzelle relevanten Werte markiert. Das Fehlen der Werte unterhalb von $0,8 \text{ eV}$ hängt mit der Verschiebung um ΔE und dem zugrundeliegenden Spektrum, welches erst bei $0,3 \text{ eV}$ beginnt, zusammen.

Solarzellen läuft dabei auf das Shockley-Queisser Limit hinaus und gilt für die beiden Spezialfälle $\Delta E = 0$ oder $\alpha_{CT} = 0$.

Im Folgenden werden die Auswirkungen der zusätzlichen Größen an den Limits für die wichtigen Kenngrößen anhand ausgewählter Sätze von Parametern dargestellt und diskutiert. Zusätzlich ist in den Graphen die Position des Limits für eine DIP/ C_{60} Solarzelle markiert, da in den folgenden Kapiteln auf die experimentelle Relevanz der modifizierten Shockley-Queisser-Theorie eingegangen wird. Dabei findet sich die Markierung bei einem Satz an Parametern ($\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und $\alpha_{CT} = 10^{-3}$), der dem einer realen DIP/ C_{60} Solarzelle sehr nahe kommt. Zu erwähnen ist, dass die kleinere Bandlücke der beiden Absorber für das Absorptionsverhalten der gesamten Solarzelle verantwortlich ist, da sie die Absorption durch die größere Bandlücke vollständig beinhaltet. Im Fall der DIP/ C_{60} Solarzelle besitzt C_{60} die kleinere Bandlücke ($E_g = 1,9 \text{ eV}$). Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Berechnungen auf die Verwendung des AM1.5g Spektrums beschränkt.

Wie oben erwähnt, haben physikalisch relevante Werte von α_{CT} keine maßgebliche Auswirkung auf die Absorption der gesamten Solarzelle. Dies wird deutlich in Abbildung 5.8, welche das Shockley-Queisser Limit zeigt und zusätzlich Kurven bei denen $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und α_{CT} variiert. Für $\alpha_{CT} = 10^{-3}$ zeigt sich keinerlei Abweichung zum Shockley-Queisser Limit, was somit auch für alle kleineren Werte von α_{CT} gilt. Für größere Werte von α_{CT}

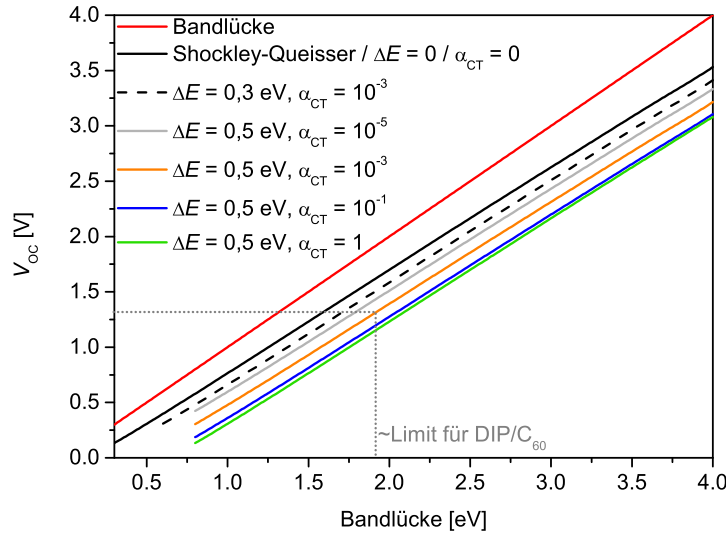


Abbildung 5.9: Maximale Leerlaufspannung gegen Bandlücke für Donor/Akzeptor Solarzellen mit $\Delta E = 0,3 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ bei variierendem α_{CT} . Aufgrund der starken Zunahme strahlender Rekombination durch die Einführung des Ladungstransferzustands, selbst bei kleinen Werten von α_{CT} , ist die Abweichung vom Shockley-Queisser Limit beträchtlich. Grau gepunktet sind die für eine DIP/C₆₀ Solarzelle relevanten Werte markiert. Das Fehlen der Werte unterhalb von $0,8 \text{ eV}$ hängt mit der Verschiebung um ΔE und dem zugrundeliegenden Spektrum, welches erst bei $0,3 \text{ eV}$ beginnt, zusammen.

schiebt die Kurve zu höheren Energien der Bandlücke bis es schließlich um $0,5 \text{ eV}$ für $\alpha_{CT} = 1$ verschoben ist. Durch Erreichen des Wertes $\alpha_{CT} = 1$ wirkt die Donor/Akzeptor Solarzelle nicht mehr als solche, sondern gleicht der einer klassischen Solarzelle mit $0,5 \text{ eV}$ verschobener Bandlücke, d.h. sie stellt das Shockley-Queisser Limit mit einer um $0,5 \text{ eV}$ verschobenen Energieskala dar. Hohe Werte von α_{CT} sind grundsätzlich vorstellbar für Mischkristalle. Diese sind für die Solarzelle jedoch aufgrund fehlender Ladungsträgerpfade durch die aktive Schicht unbrauchbar.¹²⁴

Für V_{OC} spielt auch j_0 eine Rolle, welches von dem zusätzlichen Term, auch für kleine Werte von α_{CT} , dominiert wird. Erst extrem kleine Werte $< 10^{-9}$ können zu einer Abweichung des Verhaltens führen. Für die in organischen Solarzellen relevanten Werte (10^{-4} bis 10^{-2}) gilt somit für V_{OC} :

$$V_{OC} \approx \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(\frac{\int_{E_g}^{\infty} N_E^E(T_S) \cdot dE}{\alpha_{CT} \cdot \int_{E_{CT}}^{E_g} N_E^O(T_C) \cdot dE} \right). \quad (5.20)$$

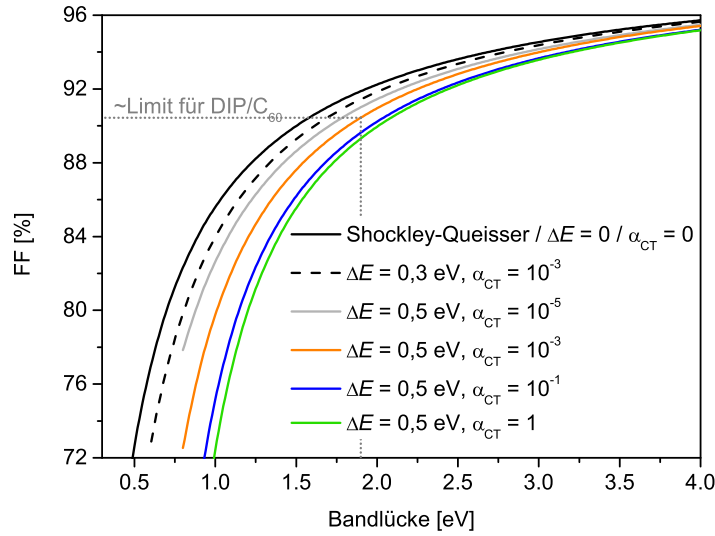


Abbildung 5.10: Maximaler Füllfaktor gegen Bandlücke für Donor/Akzeptor Solarzellen mit $\Delta E = 0,3 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ bei variierendem α_{CT} . Grau gepunktet sind die für eine DIP/C₆₀ Solarzelle relevanten Werte markiert. Das Fehlen der Werte unterhalb von $0,8 \text{ eV}$ hängt mit der Verschiebung um ΔE und dem zugrundeliegenden Spektrum, welches erst bei $0,3 \text{ eV}$ beginnt, zusammen.

In Abbildung 5.9 sind Graphen für $\Delta E = 0,3 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ mit variierendem α_{CT} aufgetragen. Zu erkennen ist, dass der erhebliche Anstieg der Emission mit zunehmendem ΔE bzw. α_{CT} zu einer Reduzierung von V_{OC} führt. Um eine hoch effiziente organische Solarzelle herzustellen, wäre daher ein möglichst kleiner Energieabstand zwischen den Niveaus von Donor und Akzeptor vorteilhaft. Werte von $\Delta E \geq 0,1 \text{ eV}$ sollten laut Veldman et al. zudem für eine effiziente Exzitonendissoziation ausreichen.¹²⁵ Übliche Werte von ΔE , die heutige organische Solarzellen aufweisen, bewegen sich im Bereich von $0,3 - 1,1 \text{ eV}$.^{126–128} Die obere Grenze für V_{OC} ist auch hier das Shockley-Queisser Limit und gilt für $\Delta E \rightarrow 0$ oder $\alpha_{CT} \rightarrow 0$.

Wie V_{OC} sinkt auch der Füllfaktor für steigendes ΔE bzw. α_{CT} (siehe Abbildung 5.10). Auch dies hängt maßgeblich mit der erhöhten strahlenden Rekombination durch den Ladungstransferzustand zusammen. Veranschaulicht wird dies durch den Trend der Kurven bei $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und steigendem α_{CT} . So nimmt der Füllfaktor bei geringer Änderung von niedrigen Werten von α_{CT} (z.B. zwischen 10^{-3} und 10^{-1}) stärker ab als bei großen Änderungen von ohnehin schon großen Werten (z.B. zwischen 10^{-1} und 1). Ebenso verhält es sich bei V_{OC} , wogegen j_{SC} gerade das gegenteilige Verhalten aufweist (siehe Abbildung 5.8) und per Definition nur von einem Zuwachs der absorbierten Photonen profitiert.

Aus den drei wichtigen Kenngrößen kann nun der Wirkungsgrad bestimmt werden. Wie

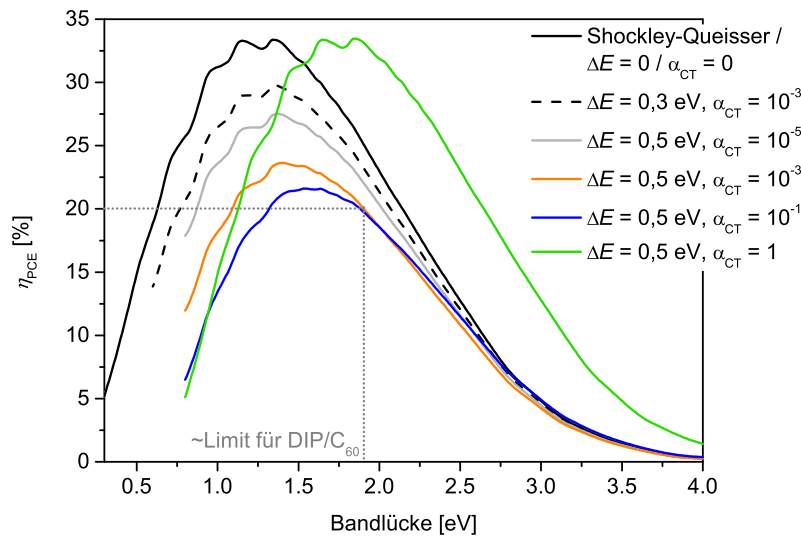


Abbildung 5.11: Maximaler Wirkungsgrad gegen Bandlücke für Donor/Akzeptor Solarzellen mit $\Delta E = 0,3 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ bei variierendem α_{CT} . Aufgrund des konkurrierenden Verlaufs von j_{SC} und V_{OC} bei variierendem α_{CT} kommt es für steigende Werte von α_{CT} zunächst zu einem Abfall des Wirkungsgrads. Ab einem Wert von $\alpha_{CT} = 3 \cdot 10^{-2}$ (siehe Abbildung 5.12) steigt die Absorption durch den zusätzlichen Ladungstransferzustand jedoch so stark an, dass das Limit des Wirkungsgrads wieder ansteigt. Grau gepunktet sind die für eine DIP/C₆₀ Solarzelle relevanten Werte markiert. Das Fehlen der Werte unterhalb von $0,8 \text{ eV}$ hängt mit der Verschiebung um ΔE und dem zugrundeliegenden Spektrum, welches erst bei $0,3 \text{ eV}$ beginnt, zusammen.

zuvor beschrieben, stellt das Shockley-Queisser Limit das Maximum der möglichen Wirkungsgradverläufe dar (siehe Abbildung 5.11). Mit zunehmendem ΔE sinkt die Kurve des Wirkungsgrades ab, so dass bei $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und $\alpha_{CT} = 10^{-3}$ nur noch eine maximale Effizienz von knapp 24% erreicht wird. Für unterschiedliche Werte von α_{CT} scheint es zunächst auch einen eindeutigen Trend der Kurven zu geben, wobei für steigende Werte von α_{CT} der Wirkungsgrad sinkt. Allerdings fällt die Kurve für $\alpha_{CT} = 1$ heraus. Hierbei handelt es sich wie bei dem Verlauf von j_{SC} um das Shockley-Queisser Limit mit einer um ΔE verschobenen Energieskala. Dies gilt für alle Kenngrößen, bei j_{SC} und η_{PCE} fällt es jedoch besonders deutlich auf. Zudem sieht man bei genauerer Betrachtung, dass auch die Kurve für $\alpha_{CT} = 10^{-1}$ nicht strikt dem Trend zu kleineren Effizienzwerten folgt, da sie für große Bandlücken bereits über der Kurve mit $\alpha_{CT} = 10^{-3}$ liegt. Zum besseren Verständnis lohnt es sich daher die Kenngrößen eines festen Satzes an $E_g = 1,9 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ gegen α_{CT} aufzutragen (siehe Abbildung 5.12). Dabei wird ersichtlich, dass V_{OC} mit steigendem α_{CT} sinkt, j_{SC} über einen weiten Bereich konstant bleibt und für große α_{CT} stark ansteigt. Der Füllfaktor bleibt für alle Werte von α_{CT} nahezu konstant (FF ist hier nicht in Prozent angetragen). Damit wird auch der Verlauf von η_{PCE} in

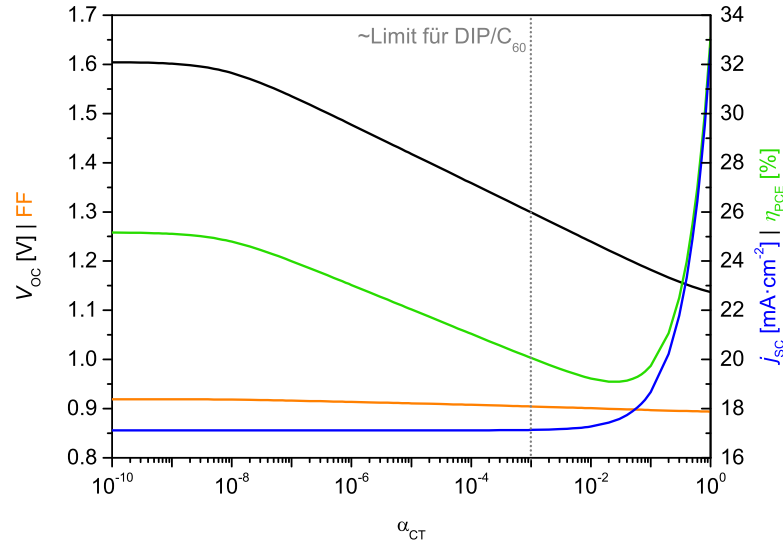


Abbildung 5.12: Wichtige Kenngrößen einer organischen Solarzelle ($E_g=1,9\text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5\text{ eV}$) gegen die Absorption des Ladungstransferzustands. Für kleine Werte von α_{CT} folgt der Wirkungsgrad V_{OC} und damit der zunehmenden Rekombination am Ladungstransferzustand bis es schließlich für große Werte von α_{CT} durch die zusätzliche Absorption profitieren kann und sich der Wirkungsgrad wieder erhöht. Grau gepunktet sind die für eine DIP/ C_{60} Solarzelle relevanten Werte markiert.

Abbildung 5.11 klar, wobei η_{PCE} für kleine Werte von α_{CT} dem sinkenden V_{OC} folgt. Ab $\alpha_{CT} = 3 \cdot 10^{-2}$ nimmt j_{SC} durch die zusätzliche Absorption des Ladungstransferzustands jedoch so stark zu, dass es den Verlauf von η_{PCE} dominieren kann. Für sehr kleine Werte von α_{CT} beginnt V_{OC} , und damit auch η_{PCE} , zu sättigen, um bei ca. 1,6 V bzw. 25 % das Shockley-Queisser Limit (300 K) für $\alpha_{CT} \rightarrow 0$ zu erreichen. Eine weitere Verringerung der strahlenden Rekombination kann die Effizienz damit nicht mehr signifikant verbessern.

Aus dem Graphen wird ersichtlich, dass sich die organischen Solarzellen mit Werten von α_{CT} zwischen 10^{-4} und 10^{-2} im Minimum des möglichen Wirkungsgrades befinden. Für die Zukunft der organischen Solarzelle könnte es daher entscheidend sein die Kopplung zwischen den Donor- und Akzeptor-Molekülen bei trotzdem guter Dissoziation der Exzitonen weiter zu unterdrücken, um ein geringes α_{CT} zu erreichen.^{118,129,130} Ein weiterer Weg wäre eine möglichst hohe Kopplung, um von der zusätzlichen Absorption durch den Ladungstransferzustand zu profitieren. Dabei stellen Mischkristalle mit der maximal erhöhten Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor keine Alternative dar, da bei ihnen, wie zuvor erwähnt, kein Ladungstransport mehr möglich ist.

5.3 Anpassungen der Theorie für reale Solarzellen

Zunächst muss eine geeignete Messung gefunden werden, um die Theorie zu überprüfen bzw. um Schlüsse aus der Theorie für das Experiment zu ziehen. Eine Messung die eine variable Bandlücke voraussetzt, wie es für die Graphen im vorigen Kapitel dargestellt wurde, ist nicht praktikabel, da zu jeder Bandlücke ein spezielles Material benötigt würde und für unterschiedliche Werte von ΔE und α_{CT} sogar spezielle Materialkombinationen nötig wären. Um die modifizierte Shockley-Queisser Theorie für ein ausgewähltes Materialsystem zu nutzen, bietet es sich daher an den Temperaturverlauf von V_{OC} genauer zu betrachten, der durch Gleichung 5.10 gegeben ist und auch als

$$V_{OC}(T) = \frac{E_{CT}}{e} - \Delta V_{OC}^{rad}(T) \quad (5.21)$$

geschrieben werden kann.¹³¹ Dabei ist ΔV_{OC}^{rad} der thermodynamisch unvermeidbare Verlust in V_{OC} durch strahlende Rekombination. Eine Auftragung der simulierten Daten von V_{OC} für eine Solarzelle mit der zuvor gewählten Kombination an Parametern ($E_g = 1,9 \text{ eV}$ und $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$) für verschiedene Werte von α_{CT} findet sich in Abbildung 5.13 a. Alle Kurven mit $\alpha_{CT} > 0$ enden in einem gemeinsamen Wert von V_{OC} für $T \rightarrow 0$, welcher äquivalent zur Energie des Ladungstransferzustands E_{CT}/e ist. Der Fall $\alpha_{CT} = 0$ beschreibt das klassische Shockley-Queisser Limit für eine Bandlücke von $E_g = 1,9 \text{ eV}$. Wie schon in den vorigen Kapiteln angesprochen, ergibt sich für $\alpha_{CT} = 1$ ebenfalls das Shockley-Queisser Limit, allerdings für eine effektive Bandlücke $E_g' = E_{CT}$. Die anderen Kurven liegen zwischen diesen beiden Extremen. Eine sehr geringe Absorption des Ladungstransferzustands ($\alpha_{CT} \leq 10^{-10}$) führt zur Ausbildung eines Maximums im aufgetragenen Temperaturbereich, wobei sich V_{OC} für Temperaturen oberhalb des Maximums dem klassischen Shockley-Queisser Limit angleicht. Dadurch könnten solche niedrigen Werte von α_{CT} den Wirkungsgrad von Donor/Akzeptor Solarzellen bis an das Shockley-Queisser Limit heben. Jedoch befinden sich diese niedrigen Werte von α_{CT} am Rand der physikalischen Relevanz und können wohl kaum in der Realität für eine funktionstüchtige Solarzelle eingesetzt werden. Für einen Wert von $\alpha_{CT} = 10^{-5}$ ergibt sich ein nahezu konstanter Verlauf von V_{OC} über den gesamten aufgetragenen Bereich der Temperatur, was tatsächlich schon experimentell beobachtet wurde.¹³² Der wichtigste Punkt ist jedoch, dass unabhängig von α_{CT} (ausgenommen $\alpha_{CT} = 0$) alle Kurven im selben Punkt bei hypothetischem $T = 0$ enden, welcher das Spannungsäquivalent zur Energie des Ladungstransferzustands repräsentiert.

Ein ähnliches Verhalten, wie für sehr kleine Werte von α_{CT} , ergibt sich zudem für kleine Werte von ΔE (siehe Abbildung 5.13 b). Auch hier kann das klassische Shockley-Queisser Limit bei gewöhnlichen Betriebstemperaturen erreicht werden. Die Bandlücke ist auch für dieses Beispiel zu $1,9 \text{ eV}$ gewählt, dabei wurde in diesem Graphen die Absorption des Ladungstransferzustands auf 10^{-3} festgelegt und ΔE variiert. Es wird ersichtlich,

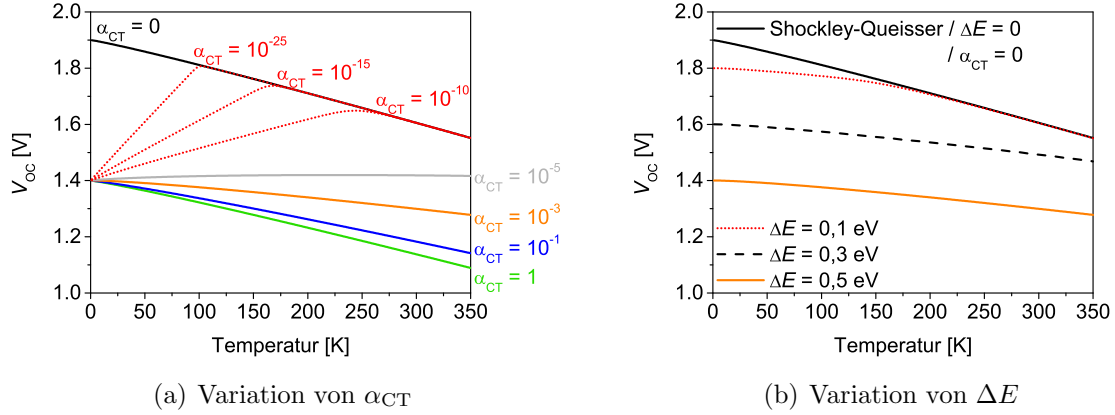


Abbildung 5.13: V_{OC} gegen Temperatur für $E_g = 1,9$ eV, $\Delta E = 0,5$ eV und variierendem α_{CT} in a) und $\alpha_{CT} = 10^{-3}$ und variierendem ΔE in b). Für kleine Werte von α_{CT} (a) und ΔE (b) kann das Limit in V_{OC} das Shockley-Queisser Limit für Temperaturen im Betriebszustand von Solarzellen (300 K) erreichen.

dass für einen Wert von $\Delta E = 0,1$ eV das Shockley-Queisser Limit erreicht wird. Laut Veldman et al.¹²⁵ sollte ein solcher Wert für eine effiziente Trennung von Exzitonen ausreichen. Zudem ist der Wert von α_{CT} ein realistischer Wert in organischen Solarzellen. Somit stellt sich dieses Szenario als interessanter Aspekt für die Beschaffenheit zukünftiger Materialien und Materialkombinationen heraus.

Um aus dem Verlauf der Simulation von V_{OC} gegen die Temperatur Rückschlüsse für das Experiment ziehen zu können, ist die Erweiterung der Theorie auf reale Solarzellen nötig. Dabei ist vor allem das Einbeziehen von nicht-strahlender Rekombination in die Theorie essentiell. Folgt man dem Theorem der Reziprozität,¹³³ können die Verluste in V_{OC} , welche durch nicht-strahlende Rekombination entstehen, über die Quanteneffizienz der Elektrolumineszenz der Solarzelle (Betrieben in Vorwärtsrichtung, d.h. Ladungsträgerinjektion) beschrieben werden. Daraus kann der Gesamtstrom der Solarzelle in einen strahlenden Teil $j_0(T)$ und einen nicht-strahlenden Teil $j_{non}(T)$ (non, von engl. "non-radiative") aufgeteilt werden, welche i. A. beide temperaturabhängig sind. Durch Einfügen in Gleichung 5.10 ergibt sich:

$$V_{OC} = \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(\frac{j_{SC}}{j_0(E_g, T) + j_{non}(T)} + 1 \right). \quad (5.22)$$

Zur Veranschaulichung des Einflusses der nicht-strahlenden Rekombination auf V_{OC} wird eine Vereinfachung eingeführt, die für eine Vielzahl von Materialsystemen in organischen Solarzellen, sowie Leuchtdioden (für Ströme bis zum "roll-off"^{134, 135}) gültig ist und zum

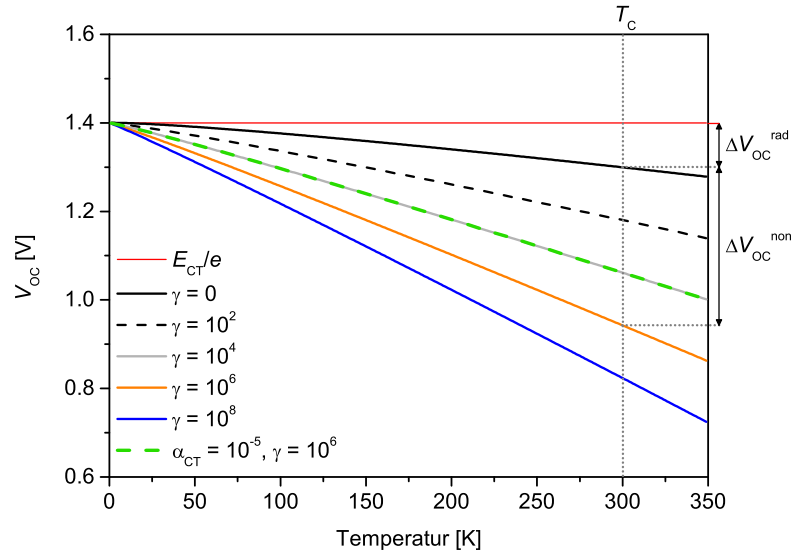


Abbildung 5.14: V_{OC} gegen Temperatur für $E_g = 1,9 \text{ eV}$, $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$, $\alpha_{CT} = 10^{-3}$ und variierendem γ . Die nicht-strahlenden Verluste senken V_{OC} ähnlich wie es für steigende Werte von α_{CT} beobachtet wird. Beispielhaft ist die Überschneidung der Kurve für $\gamma = 10^4$ und $\gamma = 10^6$ ($\alpha_{CT} = 10^{-5}$). Durch die grau gepunktete Linie bei 300 K wird eine Zuordnung der Verluste aus verschiedenen Rekombinationsprozessen veranschaulicht.

Nachvollziehen des Graphen 5.14 beiträgt. Dazu wird von einem mit j_0 skalierenden j_{non} ausgegangen, wodurch die Gleichung 5.22 als

$$V_{OC} = \frac{k \cdot T_C}{e} \cdot \ln \left(\frac{j_{SC}}{(\gamma + 1) \cdot j_0(E_g, T)} \right) \quad (5.23)$$

geschrieben werden kann. $\gamma = j_{non}/j_0$ ist der Faktor, der das Verhältnis aus nicht-strahlenden und strahlenden Verlusten beschreibt. In Abbildung 5.14 wird ersichtlich, dass V_{OC} für steigende Werte von γ abnimmt, dabei jedoch auch im Fall großer Werte für die nicht-strahlende Rekombination stets das Spannungsäquivalent der Energie des Ladungstransferzustands bei $T \rightarrow 0$ erreicht wird. Dabei ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie für steigende Werte von α_{CT} (siehe Abbildung 5.13 a), was es im Experiment schwierig macht den Einfluss der beiden Faktoren sauber zu trennen. In der Abbildung ist auch zu sehen, dass die Verluste in V_{OC} einem rein strahlenden sowie nicht-strahlenden Teil zugeordnet werden können und sich somit Gleichung 5.9 zu

$$V_{OC}(T) = \frac{E_{CT}}{e} - \Delta V_{OC}^{rad}(T) - \Delta V_{OC}^{non}(T) \quad (5.24)$$

erweitern lässt.

Aus der Tatsache, dass α_{CT} und γ eine ähnliche Auswirkung auf V_{OC} haben, muss eine möglichst genaue Bestimmung eines der beiden Faktoren gelingen, um Aussagen über den anderen treffen zu können.

5.4 Anwendung der Theorie auf das Modellsystem DIP/C₆₀

Nach der generellen Einführung des Shockley-Queisser Limits, der Zusätze für Donor/Akzeptor Solarzellen und des Einbindens von nicht-strahlenden Verlusten in die Theorie, soll nun anhand eines Fallbeispiels gezeigt werden, dass durch die Simulation auch quantitative Analysen des Experiments möglich sind. Dazu wurde eine DIP/C₆₀ Solarzelle in planarer Bauweise gewählt, welche von einer hohen Ionisationsenergie des DIP und der günstigen Lage der Energielevelanpassung zwischen DIP und C₆₀ profitiert. Dabei erreicht die Solarzelle bis zu 0,93 V bei Raumtemperatur.⁶³ Zusätzlich weist DIP gute Transporteigenschaften für Ladungsträger auf^{65,75,136} und führt mit der hohen Elektronenbeweglichkeit in C₆₀^{137,138} zu hohen Füllfaktoren mit bis zu 75 %.⁶³

Wie zuvor beschrieben, bietet die temperaturabhängige Messung von V_{OC} die beste Möglichkeit das modifizierte Shockley-Queisser Limit für Donor/Akzeptor Solarzellen zu überprüfen und gibt dabei Zugang zu wichtigen Größen der Solarzelle. Am interessantesten ist dabei die Energie des Ladungstransferzustands E_{CT} .

Zuvor muss jedoch die Absorption der Materialien α_0 und die des Ladungstransferzustands bestimmt werden. Die Absorption von DIP und C₆₀ lässt sich vergleichsweise einfach bestimmen, indem von dünnen Filmen, Transmissions- und Reflexionskurven gemessen werden (siehe Kapitel 4.2.2). Mit der Formel aus dem Theorieteil lässt sich daraus der Absorptionskoeffizient berechnen. In Abbildung 5.15 ist die spektrale Absorption von DIP, C₆₀, und einer Mischung von DIP und C₆₀ auf Glas aufgetragen (vgl.^{82,139}). Neben der Bestimmung durch Transmission und Reflexion, wurde die Absorption zusätzlich mit PDS (engl. "photothermal deflection spectroscopy") bestimmt. Diese Methode bietet eine sehr hohe Genauigkeit über mehrere Größenordnungen des Absorptionskoeffizienten und wird verwendet, um sehr kleine Werte der Lichtabsorption zu messen.^{140,141} Die Messung durch Transmission/Reflexion ist deutlich früher durch das thermische Rauschen des Spektrometers beschränkt. Da durch PDS jedoch nur relative Intensitäten gemessen werden, müssen die Kurven mit Hilfe der Absorptionskurven aus Transmission/Reflexion kalibriert werden, was in Abbildung 5.15 der Fall ist. Die Messungen wurden an dünnen Schichten aus DIP, C₆₀ und Mischschichten aus DIP und C₆₀ auf Quarzglas durchgeführt. Als Beugungsmedium wurde wegen seiner hohen Transmissivität im Bereich von 0,6 – 6,0 eV¹⁴² und der Unlöslichkeit von DIP und C₆₀, Perfluorhexan verwendet. Die PDS Messungen wurden am Walter-Schottky Institut in

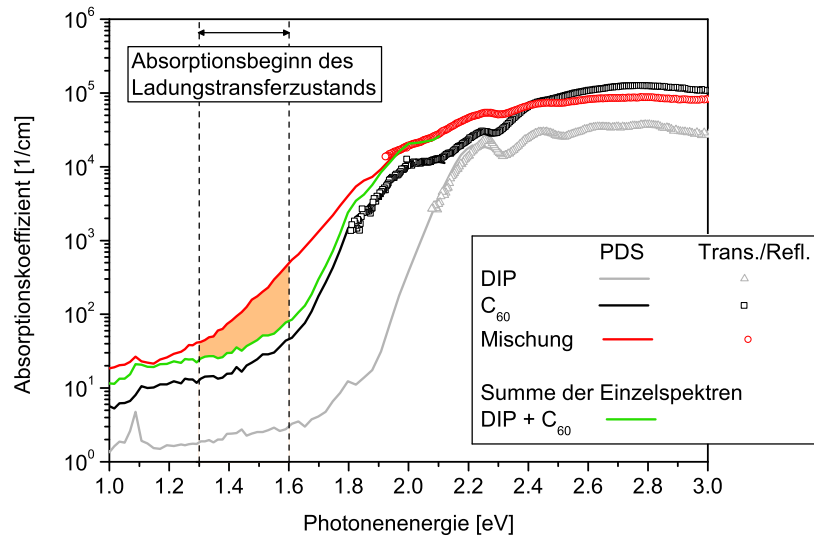


Abbildung 5.15: Absorptionsspektren von DIP, C₆₀ und einer Mischung von DIP und C₆₀ gemessen mit Transmission/Reflexion und PDS (engl. "photothermal deflection spectroscopy"). Anhand des Unterschieds zwischen dem Spektrum der Mischung und der Summe der Einzelspektren wird die Entstehung eines Ladungstransferzustands an der Grenzfläche zwischen DIP und C₆₀ deutlich. Gelb markiert ist der Bereich der durch Mittlung zur Bestimmung von α_{CT} genutzt wird.

Garching in der Gruppe von Prof. Martin Stutzmann von Konrad Klein durchgeführt und sind ursprünglich im Zuge der Doktorarbeit von Julia Kraus (geb. Wagner) entstanden. So befindet sich Abbildung 5.15 in ähnlicher Auftragung auch in der Doktorarbeit von Julia Kraus.^{40, 143}

In der besagten Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass die Hauptabsorption in einer Solarzelle mit vergleichbaren Schichtdicken der Absorber aus dem C₆₀ kommen wird. Die relevante optische Bandlücke für die spätere Simulation der maximal möglichen Parameter kann durch den Beginn des Anstiegs in der C₆₀ Absorption zu ca. 1,8 bis 1,9 eV bestimmt werden. Die Literatur hat sich weitestgehend auf 1,9 eV festgelegt.^{82, 84} Für den Fit der Messdaten spielt die genaue Bandlücke von C₆₀ keine Rolle, da nicht die theoretisch berechnete Kurzschlussstromdichte in die Simulation eingeht, sondern die tatsächlich gemessene und die Emission der Solarzelle sich nicht signifikant verändert. Des weiteren zeigt Abbildung 5.15 das summierte Spektrum von DIP und C₆₀, welches im Bereich von ca. 1,3 bis 1,9 eV stark vom Spektrum der Mischschicht abweicht. Dies deutet auf die Anwesenheit des Ladungstransferzustands in der Mischschicht hin und wird im Folgenden zur Berechnung von α_{CT} verwendet.

Eine genaue Energie des Ladungstransferzustands ist rein aus den Absorptionsdaten schwer zu bestimmen, da für gewöhnlich der Schnittpunkt zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum als Energielücke, in diesem Fall des Ladungstransferzustands, ge-

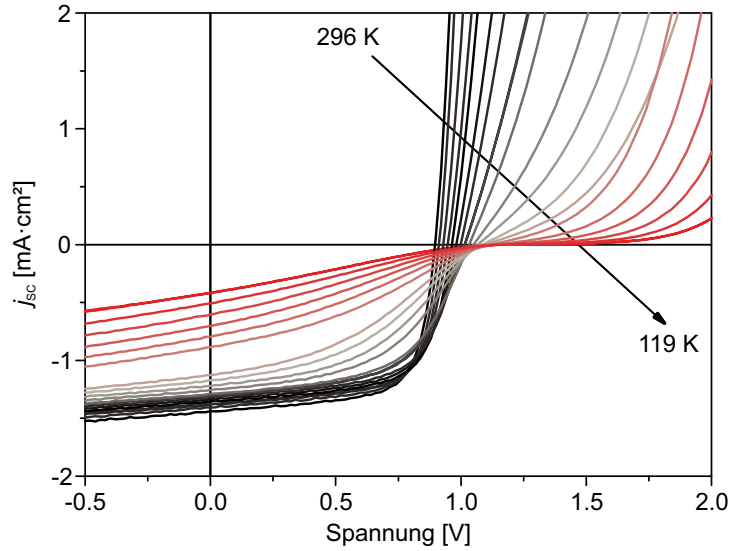


Abbildung 5.16: Strom-Spannungs-Kennlinien der Zweischnitt DIP/C₆₀ Solarzelle unter simuliertem AM1.5g Spektrum bei einer Beleuchtungsintensität von $46 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ im Temperaturbereich 119 – 296 K.

wählt wird. Dabei sei auf die Doktorarbeit von Julia Kraus⁴⁰ und die Publikation von Hörmann et al.¹⁴³ verwiesen, in der die Energie des Ladungstransferzustands mit Hilfe der gezeigten Absorptionsmessung und weiteren Emissionsmessungen zu 1,5 eV bestimmt wurde. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung des modifizierten Shockley-Queisser Limits waren diese Daten jedoch noch nicht verfügbar und ebenfalls nicht messbar, da die entsprechende Messapparatur noch nicht vorhanden war. Deshalb wurde die ungefähre Absorptionsstärke des Beginns des Ladungstransferzustands durch Mittlung des Bereichs von 1,3 bis 1,6 eV bestimmt (gelber Bereich in Abbildung 5.15). Relativ zur Hauptabsorption der Mischschicht (Mittel von 1,9 bis 3,1 eV) ergibt sich daraus die Absorptionsstärke des Ladungstransferzustands $\alpha_{CT} = 2,3 \cdot 10^{-3}$. In guter Übereinstimmung liegt dieser Wert zu $\alpha_{CT} = 2,4 \cdot 10^{-3}$, welcher sich aus der Verwendung der optisch bestimmten Energie des Ladungstransferzustands von 1,5 eV ergibt.

Der genaue Aufbau der Zweischnitt-Solarzelle zur Messung des temperaturabhängigen V_{OC} ist: Glas/ITO(140 nm)/PEDOT:PSS(30 nm)/DIP(50 nm)/C₆₀(40 nm)/BCP(5 nm)/Al(100 nm). Dazu wurden I-V-Kennlinien bei variierender Temperatur gemessen (Abbildung 5.16). Die Beleuchtung wurde mit einem Sonnensimulator von LOT-ORIEL mit einer 150 W Hochdruckxenonlampe und vorgeschaltetem AM1.5g Filtersatz realisiert. Die Intensität betrug $46 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, das entspricht ca. der halben Intensität des AM1.5g Spektrums. In Abbildung 5.16 ist ein steigendes V_{OC} und sinkendes j_{sc} mit fallender Temperatur zu beobachten, was ebenfalls für andere Materialsysteme berichtet wurde.^{132, 144–146} Die Verringerung des Photostroms kann durch die sinkende Ef-

fizienz der Ladungsträgerextraktion durch das Absinken der Ladungsträgermobilität, sowie den Rückgang des Exzitonentransports bei niedrigen Temperaturen erklärt werden. Zu beobachten ist zudem die Entstehung eines S-Verlaufs (engl. "s-shape") der I-V-Kennlinien für abnehmende Temperaturen, welcher durch einen nicht-ohm'schen Kontakt an der Anoden/Donor-Grenzfläche und damit einhergehender verminderter Injektion entsteht.^{51,147} Im Ersatzschaltbild entspricht dies einem temperaturabhängigen Serienwiderstand.¹³²

Bevor die modifizierte Shockley-Queisser Theorie auf die Messung angewendet werden kann, müssen noch einige Größen auf ihre Gültigkeit geprüft werden. So ist eine Voraussetzung der Shockley-Queisser Theorie, dass alle Photonen mit $E > E_g$ absorbiert werden, was im Falle einer Dünnschicht-Solarzelle natürlich nicht der Fall ist. Kirchartz et al. beschreiben die unvollständige Absorption bei endlichen Dicken des Halbleiters mit Hilfe eines Gauß-förmigen Absorptionskoeffizienten, welcher auf experimentellen Daten von Absorptionskoeffizienten und Photolumineszenz beruht.¹⁴⁸ Bei der weiteren Berechnung wird jedoch der Ansatz einer Stufenfunktion beibehalten, die Absorption für $E > E_g$ wird durch den Vergleich aus simuliertem und experimentell bestimmten Kurzschlussstrom reduziert. Da j_{SC} hauptsächlich durch die Absorption von Donor und Akzeptor bestimmt ist, folgt aus einem Unterschied von gemessenem j_{SC} und der Simulation eine Abweichung der Absorption von 1, vorausgesetzt Verluste durch eine endliche Exzitonendiffusionslänge und unvollständige Ladungsträgerextraktion können vernachlässigt werden. Aus Abbildung 5.8 lässt sich für eine Bandlücke von 1,9 eV ein maximaler Kurzschlussstrom $j_{SC}^{sim} = 17,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ für eine Beleuchtung von $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ablesen. Mit dem gemessenen Wert $j_{SC} = 1,46 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei knapp der halben Beleuchtungsintensität ergibt sich für eine Temperatur von 300 K eine Hauptabsorptionstärke von $\alpha_0 \approx 0.19$. Dementsprechend muss auch α_{CT} um diesen Faktor angepasst werden. Zudem handelt es sich bei der Solarzelle um ein Zweischichtsystem mit rauer Grenzfläche (siehe Kapitel 6 und Quelle⁶³) zwischen Donor und Akzeptor und nicht um eine Mischschicht, wie sie zur Bestimmung von α_{CT} verwendet wurde. Aus diesem Grund wird α_{CT} um einen weiteren Faktor von $\frac{1}{3}$, was in etwa dem Anteil der Grenzfläche in einer Mischung entspricht, korrigiert. Berücksichtigt man diese beiden Faktoren, sinkt der Wert α_{CT} von ursprünglich $2,3 \cdot 10^{-3}$ auf $1,5 \cdot 10^{-4}$. Diese recht groben Abschätzungen führen zu einer gewissen Unsicherheit in der Simulation. Da jedoch wie zuvor erwähnt, α_{CT} und nicht-strahlende Rekombination ähnliche Auswirkungen auf V_{OC} gegen T haben (siehe Abbildung 5.14), wird durch eine Unsicherheit in α_{CT} höchstens die Höhe der nicht-strahlenden Rekombination (Variable beim Fit der Messdaten) falsch quantifiziert. Auf E_{CT} hat diese Unsicherheit jedoch keine Auswirkung.

Vergleicht man die Kopplung zwischen Pentanen und C_{60} für stehende und liegende Pentacen-Moleküle (gleiche C_{60} Orientierung), stellt sich heraus, dass die stehende Orientierung zu einer deutlich kleineren Kopplung führt und dadurch die Absorptionsstärke des Ladungstransferzustands verringert.¹⁴⁹ Vergleichbar werden die fast senkrecht stehenden Übergangsdipolmomente des DIP ebenfalls nur eine schwache Kopplung zwischen DIP und C_{60} bewirken und die geringe Absorptionsstärke α_{CT} erklären. Die Orientierung der DIP Moleküle kann zudem die geringe Absorption des Materials unter senkrechtem

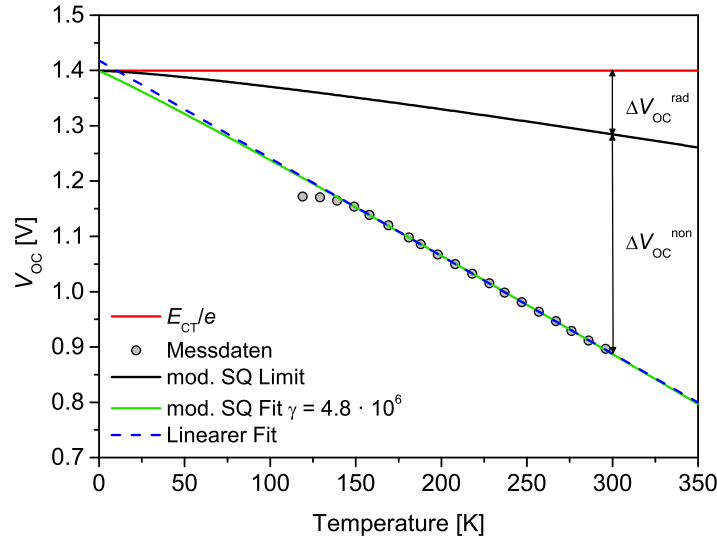


Abbildung 5.17: V_{OC} als Funktion der Temperatur, extrahiert aus den Kurven von Abbildung 5.16. Die Messdaten wurden mit Gleichung 5.23 unter Verwendung von $\gamma = 4,8 \cdot 10^6$ und der optischen Bandlücke von C_{60} $E_g = 1,9 \text{ eV}$ gefittet, womit sich eine Energie des Ladungstransferzustands von $E_{CT} = 1,4 \text{ eV}$ ergibt. Um die Möglichkeiten der Solarzelle zu veranschaulichen, ist zudem das modifizierte Shockley-Queisser Limit unter Verwendung der gleichen Parameter aber Ausschluss der nicht-strahlenden Verluste aufgetragen.

Lichteinfall erklären und führt zu den geringen Kurzschlussströmen (siehe oben).

Abbildung 5.17 zeigt die temperaturabhängige V_{OC} Kurve, welche aus den Messkurven von Abbildung 5.16 extrahiert wurde. Das Abknicken der Kurve unter 150 K kann auf den entstehenden S-Verlauf (siehe Abbildung 5.16) zurückgeführt werden, welcher aufgrund des nicht-ohm'schen Kontakts an der Anoden/Halbleiter Grenzfläche entsteht. Ähnliche Verläufe von V_{OC} können auch durch andere Effekte entstehen, wie einem geringen Parallelwiderstand.¹⁵⁰ Zudem veröffentlichten Manor et al. eine theoretische Erklärung auf Basis einer zugrunde liegenden Gauß'schen Unordnung der Zustände im Halbleiter, welche überzeugende Ergebnisse für Mischschicht Solarzellen liefert.¹⁵¹ Da allerdings die verwendete DIP/C₆₀ Solarzelle höchst kristallin wächst, sollten Überlegungen zur Unordnung keine große Rolle spielen.

Neben den Messdaten findet sich in Abbildung 5.17 außerdem ein linearer Fit, ein Fit auf Grundlage der modifizierten Shockley-Queisser Theorie, sowie das obere Limit für die vorliegende Solarzelle mit den gleichen Parametern wie der Fit und Ausschluss der nicht-strahlenden Verluste. Der lineare Fit ist ein in der Literatur zu findender Weg, V_{OC} gegen T zu beschreiben. Dem liegt jedoch keinerlei theoretische Beschreibung zugrunde und ist rein empirisch zu erklären. Experimentell konnte diese Abhängigkeit auch für einige Materialsysteme gezeigt werden.^{118,143} Vergleicht man den linearen Fit mit dem

modifizierten Shockley-Queisser Fit, so ist die Relevanz für einen großen Bereich des Temperaturverlaufs offensichtlich. Erst für Temperaturen unterhalb von 100 K ist eine Abweichung zu erkennen. Als erste grobe Abschätzung von E_{CT} kann die Extrapolation des linearen Fits gerade wegen seiner einfachen Handhabung guten Gewissens benutzt werden und führt im Fall der DIP/C₆₀ Solarzelle zu einem Wert von 1,42 eV.

Für eine genaue Abschätzung wird ein Fit mit Hilfe des modifizierten Shockley-Queisser Limits nötig, welcher unter Verwendung der zuvor bestimmten Parameter (α_{CT} , α_0 , E_g) zu $E_{CT} = 1,40$ eV führt. Dieser Wert zeigt eine gewisse Abweichung zu 1,5 eV, welcher aus der Absorption/Emission bei 300 K bestimmt wurde.¹⁴³ Diese Diskrepanz lässt sich jedoch in der Literatur auch für andere Materialsysteme finden und rührt von der Temperaturabhängigkeit der Ladungstransferzustandsenergie, welche eine Rotverschiebung für sinkende Temperaturen aufweist und letztendlich im gleichen Wert endet wie die Extrapolation von V_{OC} . Der Grund kann in der erhöhten Unordnung der Zustände für höhere Temperaturen gefunden werden.^{40,118}

Der modifizierte Shockley-Queisser Fit wird in diesem Fall mit Gleichung 5.23 beschrieben, was als spezielle Eigenschaft des Solarzellentyps angesehen werden kann und keine generelle Gültigkeit besitzt. Nicht-strahlende Verluste skalieren demnach mit der strahlenden Rekombination und übersteigen diese um einen Faktor $\gamma = 4.8 \cdot 10^6$, was zu einer Reduktion von $\Delta V_{OC}^{non} = 0,40$ eV bei 300 K im Vergleich zum modifizierten Shockley-Queisser Limit führt. Mit den Unvermeidbaren 0,12 eV durch strahlende Rekombination ergibt sich ein Gesamtverlust von 0,52 eV bei Raumtemperatur.

Es soll nochmals verdeutlicht werden, dass die zuvor beschriebene gleiche Auswirkung von α_{CT} und nicht-strahlender Rekombination auf den Verlauf des Fits, eine Unsicherheit in beide Werte bringt. Steigt α_{CT} um eine Größenordnung, kann γ um eine Größenordnung nach unten korrigiert werden, um den gleichen Verlauf des Fits zu erreichen. Die beiden Größen dürfen daher nur als grobe Abschätzung der zugrunde liegenden Prozesse betrachtet werden. Dennoch wird klar, dass der Hauptverlustkanal für die Leerlaufspannung in dieser Solarzelle auf nicht-strahlender Rekombination beruht, da selbst für den unrealistischen Fall, dass $\alpha_{CT} = 1$ ist, die nicht-strahlenden Verluste die der strahlenden um einen Faktor 1000 übersteigen.

Zusammenfassend lässt sich die Modifikation der Shockley-Queisser Theorie als brauchbares Instrument für die Untersuchung von Donor/Akzeptor Solarzellen und der Bestimmung ihrer oberen Limits bezeichnen. Im dargestellten Fall ist die obere Grenze ca. 20 %, welche weit vom realen Wert entfernt ist (siehe Abbildung 5.11). Dabei ist der Verlust im Füllfaktor relativ gering, was an einer guten Ladungsträgerextraktion in dieser hoch kristallinen Solarzelle liegt, und stellt mit 74 % in der Rekordzelle⁶³ einen der höchsten Werte in der Literatur dar. Dennoch ist bis zu den 91 % des Limits Potenzial vorhanden. Ebenso sind die nicht-strahlenden Verluste ein enormer Verlustkanal, welcher durch reinere Materialien oder die Unterdrückung von parasitärer Rekombination an den Kontakten weiter verbessert werden könnte. Die gravierendste Einbuße im Wirkungsgrad verursacht jedoch die geringe Absorption der Materialien, welche wie oben gezeigt gerade mal an die 20 % für Energien oberhalb von E_g reicht. In den folgenden Kapiteln der Arbeit sollen daher Möglichkeiten aufgezeigt werden, um den Kurzschlussstrom zu

erhöhen und somit näher an das theoretische Limit zu gelangen.

Einfluss der Morphologie auf DIP/C₆₀ Solarzellen

Dieses Kapitel orientiert sich stark an der im Zuge dieser Arbeit entstandenen Veröffentlichung "Correlating Structure and Morphology to Device Performance of Molecular Organic Donor-Acceptor Photovoltaic Cells Based on Diindenoperylene (DIP) and C₆₀" von Gruber et al. erschienen im Journal Advanced Energy Materials Vol. 2, 1100-1108, 2013.¹⁵²

Ladungsträger- und Exzitonentransport spielen in der organischen Photovoltaik eine wichtige Rolle. Durch das gewöhnlich amorphe Wachstum von organischen Materialien sind die gebundenen Frenkel-Exzitonen auf Hüpftransport beschränkt und weisen daher geringe Exzitonendiffusionslängen von etwa 10 nm^{77,153,154} auf, wogegen kristallin aufwachsende Materialien wie z.B. DIP auch 100 nm erreichen können.⁷⁵ Außerdem leidet unter amorphem Wachstum nicht nur der Exzitonentransport, sondern auch die Ladungsträgermobilität, welche gewöhnlich im Bereich 10⁻³ cm²/Vs liegt. In kristallinen Materialien kann der Transport von einem Hüpf- in einen Bandtransport übergehen, wodurch die Mobilität stark ansteigt.^{155,156} Aus diesem Grund bietet die Verwendung von kristallinen Materialien viele Vorteile.

Für eine effiziente Trennung des Exzitons wird das Donor/Akzeptor Konzept von Tang et al. angewendet.²⁰ Unter Verwendung dieser Heterostruktur gibt es eine Vielzahl möglicher Kombinationen mit unterschiedlich großer Grenzfläche, d. h. unterschiedlichem Grad an Durchmischung der beiden Materialien. Eine vergrößerte Grenzfläche führt bei der beschränkten Exzitonendiffusionslänge zu einer höheren Dissoziationswahrscheinlichkeit, aber auch zu erhöhter Ladungsträgerrekombination.^{130,157,158} Die zwei unterschiedlichsten Solarzellentypen sind dabei die planare (PHJ, von engl. "planar heterojunction") und die gemischte Heterostruktur (BHJ, von engl. "bulk heterojunction"), wobei im Fall der idealen PHJ die kleinste Grenzfläche entsteht. Um das Problem mit der beschränkten

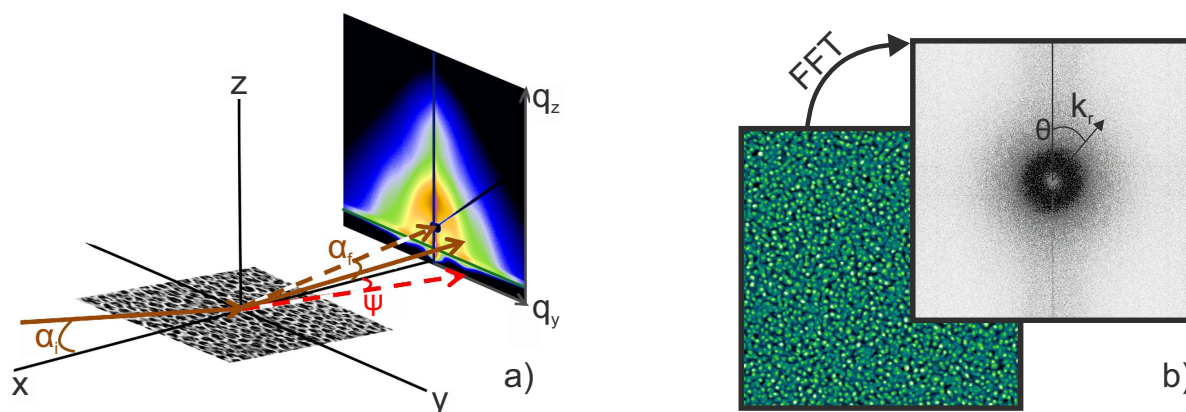


Abbildung 6.1: a) Schematischer Aufbau der GISAXS-Messung, wobei der einfallende Röntgenstrahl mit einem sehr kleinen Winkel α_i auf die Probe trifft und sie unter dem Winkel α_f in der Streuebene (x - z -Ebene) und dem Winkel Ψ in der x - y -Ebene verlässt. b) Vorgehen bei der Fourier-Analyse der AFM-Aufnahmen.

Exzitonendifusionslänge zu überwinden, bietet sich die Mischung von Donor und Akzeptor an, wodurch die Wege zur Grenzfläche möglichst kurz gehalten werden.^{37, 159, 160} Dabei muss man zwei Formen der Mischung unterscheiden: einphasige und zweiphasige. Bei strukturell ähnlichen Molekülen können molekulare Mischungen entstehen, bis hin zu Mischkristallen, wogegen strukturell verschiedene Moleküle tendenziell entmischen und phasen-separierte Strukturen bilden.^{124, 161} Mischkristalle sind wegen den nicht vorhandenen Ladungsträger-Perkolationpfaden für Solarzellen ungeeignet. In Solarzellen werden daher PHJ, phasen-separierte Mischschichten oder eine Kombination aus beiden Konzepten (PM-HJ, von engl. "planar-mixed heterojunction") verwendet.

Im Folgenden werden Einflüsse der Morphologie auf die organischen Solarzellen mit hochkristallinem Donor DIP und Akzeptor C₆₀ untersucht. Es wurden dabei die Auswirkung von unterschiedlichen Herstellungsbedingungen auf planare Heterostrukturen untersucht, welche die laterale Korngröße stark beeinflussen. In vorangehenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Substrattemperatur während des Herstellungsprozesses und die Abscheidungsrate starken Einfluss auf die Kristallisation zeigen.^{63, 67, 161–163} Zudem wird die Solarzelle stark vom Anteil an gemischtem Material an der Grenzfläche von Donor und Akzeptor beeinflusst.²⁹ In den folgenden Untersuchungen wird speziell auf Einwirkungen auf die elektrischen Charakteristika durch die Veränderung der Morphologie und Struktur in den Schichten und deren Oberflächen eingegangen.

Dazu wird die Information über laterale Kristallisation, d.h. Kornabstände, im Volumen der Schichten aus streifend einfallender Röntgen-Streuung (GISAXS, für engl. "grazing incidence small angle X-ray scattering")¹⁶⁴ gewonnen und mit den lateralen Kornabständen aus Topographie-Messungen mittels Rasterkraftmikroskopie verglichen. Röntgenreflektometrie (XRR, von engl. "X-ray reflectivity") wurde genutzt, um die vertikale Kristallisation in beiden Materialien zu ermitteln.

6.1 Morphologie von DIP/C₆₀-Schichten

6.1.1 GISAXS

GISAXS-Messungen ermöglichen den Einblick in die statistisch relevante Strukturinformationen aus dem Volumen dünner Filme. Dabei kann die Sensitivität auf die Filmoberfläche mit dem Einfallswinkel eingestellt werden.^{164,165} Der Röntgenstrahl trifft die Probe unter einem sehr kleinen Winkel α_i oberhalb der Totalreflexionskante, welcher gewöhnlich wesentlich kleiner, als 1° ist (schematischer Aufbau siehe Abbildung 6.1 a). Das reflektierte Streusignal wird auf einem 2d-Detektor aufgenommen, wobei der einfallende Röntgenstrahl und die direkte Reflexion durch eine Blende geblockt werden. Um weitere Informationen über laterale Strukturen aus der Messung zu bekommen, kann eine stab-förmige Blende den Detektor vor der hohen Intensität in z -Richtung im Bereich $q_y = 0$ schützen.

Die GISAXS-Messungen am Strahlengang BW4 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) am deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) und die Auswertung wurden unter Federführung von Monika Rawolle (Arbeitsgruppe von Prof. Peter Müller-Buschbaum, TU München) durchgeführt. Es wurde eine Distanz zwischen Probe und Detektor von 2,2 m bei einer Wellenlänge von 0,138 nm gewählt.¹⁶⁶ Der Einfallswinkel wurde zu $0,35^\circ$ gewählt, was deutlich über dem Totalreflexionswinkel von DIP ($0,162^\circ$) und C₆₀ ($0,167^\circ$) liegt. Dies ermöglicht die Untersuchung des gesamten Volumens der dünnen Schichten und liefert strukturelle Information in einer guten Auflösung. Der komplexe Brechungsindex von DIP und C₆₀ bei der gewählten Wellenlänge beträgt $1 - 4,02 \cdot 10^{-6} + i5,55 \cdot 10^{-9}$ bzw. $1 - 4,25 \cdot 10^{-6} + i6,36 \cdot 10^{-9}$. Die Größe des leicht fokussierten Röntgenstrahls betrug $23 \times 36 \mu\text{m}^2$ (vertikal \times horizontal), welcher bis zur Probe auf $3,8 \text{ mm} \times 36 \mu\text{m}$ aufweitet. Das gestreute Röntgen-Signal wurde mit einem MarCCD-Detektor mit 2048×2048 Pixeln mit einer Pixelgröße von $79,1 \times 79,1 \mu\text{m}^2$ aufgenommen.

Die Daten wurden ausgewertet, indem die lateralen Strukturgrößen mit einer effektiven Grenzflächen-Annäherung (EIA, von engl. "effective interface approximation") angepasst wurden.¹⁶⁴ Um diese Anpassung zu validieren, wurden ausgewählte Datensätze zudem mit dem Programm IsGISAXS simuliert.¹⁶⁷ Dabei stimmen die simulierten Werte sehr gut mit denen der EIA überein und bieten zudem Information über die Form und Verteilung der lateralen Strukturen. IsGISAXS basiert auf der "Distorted Wave Born Approximation" (DWBA) im Rahmen der "Local monodisperse Approximation" (LMA), welche für monodisperse Subsysteme gültig ist.¹⁶⁸

6.1.2 Aufbau der Proben

Zur Untersuchung der Morphologie und Struktur wurden Silizium-Substrate mit thermisch gewachsenem SiO₂ (320 nm) verwendet. Zur Untersuchung des DIP-Wachstums auf unterschiedlich geheizten Substraten, wurden drei Proben mit einer Substrattemperatur von Raumtemperatur (RT), 60°C und 100°C und 50 nm Schichtdicke hergestellt

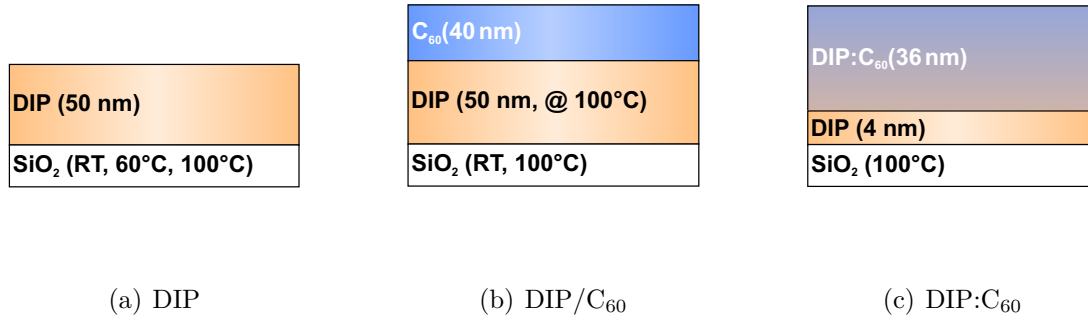


Abbildung 6.2: Schematischer Schichtaufbau der Proben mit unterschiedlich geheizten Substraten während der DIP Prozessierung a), der unterschiedlich geheizten Proben während dem Aufbringen von C₆₀ auf DIP b) und der Mischung von DIP und C₆₀ c). Die Proben für Messungen mittels AFM und GISAXS wurden auf SiO₂ Substraten hergestellt.

(siehe Aufbau Abbildung 6.2 a). Des Weiteren wurde das Wachstum von C₆₀ auf DIP bei unterschiedlichen Substrattemperaturen untersucht, wobei zwei Proben mit DIP bei 100 °C hergestellt wurden und anschließend C₆₀ bei RT bzw. 100 °C aufgedampft wurde. Die Schichtdicke von C₆₀ beträgt dabei 40 nm (Aufbau siehe Abbildung 6.2 b). Um den Einfluss einer Mischung zu untersuchen, wurde eine Kombination aus Mischschicht und planarer Heterostruktur, so wie sie in Solarzellen Anwendung findet, hergestellt. Dazu wurden 4 nm DIP auf ein 100 °C geheiztes Substrat aufgebracht, bedeckt von einer Mischung aus DIP und C₆₀ mit einem Volumen-Verhältnis von 1 : 1 und einer Schichtdicke von insgesamt 36 nm (Aufbau siehe Abbildung 6.2 c). In den Solarzellen dient eine 6 nm dicke C₆₀-Schicht zur Komplettierung der PM-HJ. Diese wurde zur topographischen Untersuchung für einen Einblick in die Mischung jedoch weggelassen. Die 4 nm DIP sind aus Gründen des Einflusses auf das Wachstum der Mischschicht allerdings essenziell. Die Solarzellen sind statt auf einem SiO₂-Substrat auf einem strukturierten ITO-Substrat mit aufgebrachter Lochinjektionsschicht PEDOT:PSS mit den gleichen Schichtdicken wie die Morphologie-Proben gefertigt. Als Exzitonen-Blocker und Schutz vor eindiffundierendem Metall dient BCP mit 5 nm Schichtdicke.^{169,170} Eine 100 nm dicke Aluminium-Schicht bildet die Kathode der Solarzelle. Ein schematischer Aufbau der Solarzellen findet sich in Abbildung 6.8 a.

6.1.3 Diskussion

Einfluss der Substrattemperatur auf DIP

Die AFM-Aufnahmen der DIP-Schichten bei unterschiedlicher Substrattemperatur (siehe Abbildung 6.3 a) - c)) zeigen ansteigende laterale Domänengröße und -abstand für steigende Substrattemperatur. Die Morphologie kann mit kugelförmigen oder kornähnlichen Objekten beschrieben werden. Laterale Domänenabstände dieser Oberflächenstrukturen lassen sich aus den gemittelten Fouriertransformationen der AFM-Aufnahmen ge-

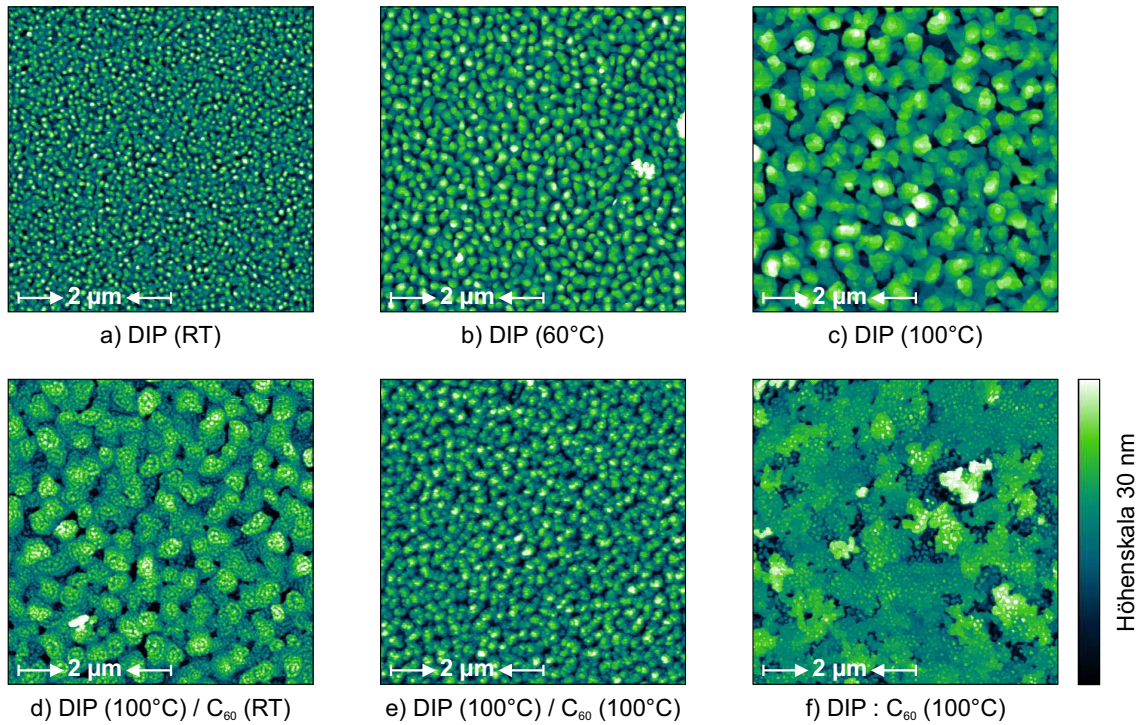


Abbildung 6.3: AFM-Aufnahmen der Topographie von DIP-Schichten auf ungeheizten und geheizten Substraten a) - c), von Zweischichtsystemen mit C₆₀ auf DIP mit geheiztem und ungeheiztem Substrat während der C₆₀ Prozessierung d), e) und von einer 1:1 Mischung aus DIP und C₆₀ auf einer dünnen DIP-Schicht bei geheiztem Substrat f).

winnen (siehe Abbildung 6.4), wobei die Mittelung des k_r -Vektors über den gesamten Winkelbereich von 360° gemeint ist (schematische Vorgehensweise siehe Abbildung 6.1 b). An die drei DIP Proben bei verschiedenen Substrattemperaturen können jeweils genau zwei charakteristische laterale Abstände angefitet werden. Zudem ergibt sich aus XRR-Messungen eine konstante vertikale Gitterkonstante und Kohärenzlänge, welche aus der Breite des Bragg-Peaks unter Verwendung der Scherrer-Gleichung gewonnen wird und der Schichtdicke der DIP-Schicht entspricht. Das gleiche Verhalten wurde auch in den Quellen^{63,171} beobachtet.

Die 2d GISAXS Daten (siehe Abbildung 6.5) zeigen eine charakteristische Form mit Streifen, wie sie von Bragg-Reflexionen stammen. Diese werden durch die lateralen Strukturen von DIP hervorgerufen und schieben zu kleineren q_y -Werten für steigende Substrattemperatur. Um diese Information zu quantifizieren, wurden horizontale Schnitte (q_y -Richtung) beim kritischen Winkel von DIP extrahiert (siehe Abbildung 6.6 a) und mit EIA angefitet. Wie aus den Fouriertransformationen der AFM-Aufnahmen gehen aus den EIA-Fits zwei laterale Domänenabstände hervor. Auch hier nimmt die Strukturgröße mit zunehmender Substrattemperatur zu (siehe Tabelle 6.1). Im Rahmen des Fehlers stimmen diese Werte mit den Werten aus den AFM-Aufnahmen überein (auch in Tabelle 6.1 enthalten). Durch beide Messmethoden kann bestätigt werden, dass die

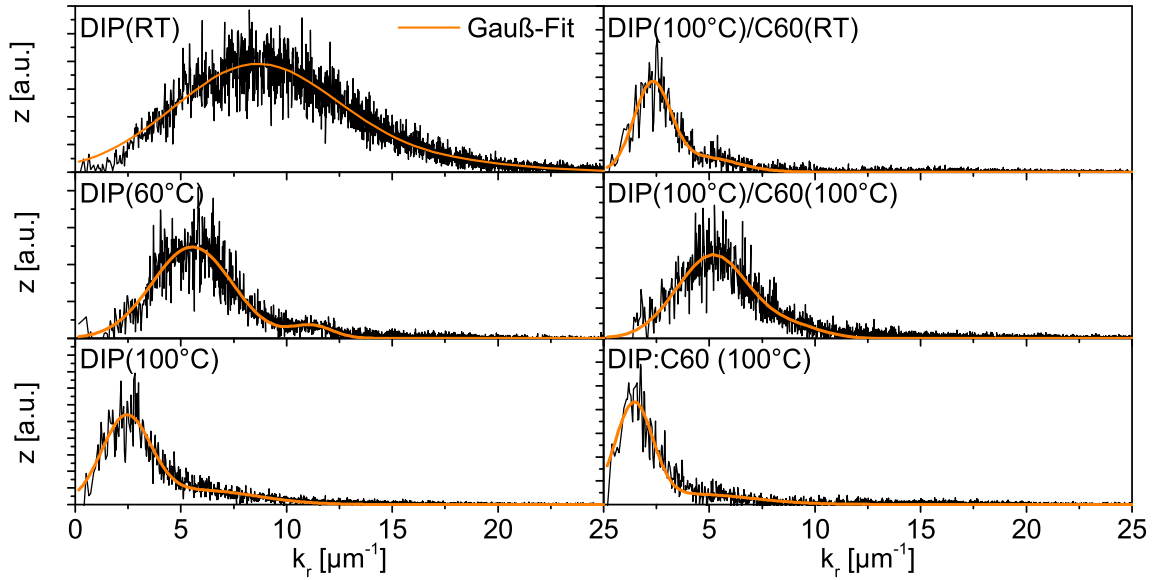


Abbildung 6.4: Über den Winkel gemittelte Fouriertransformationen der dazugehörigen AFM-Aufnahmen aus Abbildung 6.3. Die Messkurven wurden mit jeweils zwei Gauß-Verteilungen gefittet, wodurch die mittleren lateralen Domänenabstände berechnet wurden, welche in Tabelle 6.1 aufgeführt sind.

Domänenabstände in der DIP Schicht mit steigender Substrattemperatur zunehmen. Dennoch fällt auf, dass die Werte aus den GISAXS-Messungen etwas größer sind. Möglicherweise ist dies ein statistischer Effekt, da die AFM-Messungen einen sehr kleinen Probenausschnitt widerspiegeln, wogegen GISAXS über ein beträchtlich größeres Volumen mittelt.

Um Informationen über die Struktur in vertikaler Richtung zum Substrat zu bekommen, können Schnitte in q_z -Richtung bei verschiedenen Werten von q_y ausgewertet werden. Vertikale Schnitte bei $q_y = 0$, welche sehr große laterale Strukturen (streng genommen die gesamte Schicht) unterhalb der Auflösungsgrenze wiedergeben, zeigen keine Intensitäts-Oszillationen für Werte von q_z oberhalb des Peaks direkter Reflexion (ca. $0,6 \text{ nm}^{-1}$). Daraus kann geschlossen werden, dass diese großen unaufgelösten Strukturen, keine korrelierte Rauigkeit aufweisen, d.h. die Topographie der Schicht unterscheidet sich von der des Substrats.^{172,173} Es liegt demnach keine glatte Bedeckung des Substrats vor, wie es von einem stark kristallisierenden Material zu erwarten ist. Dies ist zudem unabhängig von der gewählten Substrattemperatur.

Dagegen zeigen q_z -Schnitte im Maximum von q_y (oberhalb der Auflösungsgrenze), d.h. für kleine laterale Strukturen in der Größe der einzelnen Domänen, für alle Substrattemperaturen Intensitäts-Oszillationen. Dies bedeutet, dass die Oberflächen der Domänen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind und daher korrelierte Rauigkeit aufweisen.

Aufbau (Dicke [nm])	Temp. [°C]	Lat.Dom.Abs. (GISAXS) [nm]	Lat.Dom.Abs. (AFM) [nm]	R _{RMS} [nm]	Vert.Koh.Län. (XRR) [nm]
DIP(50)	RT	45; 160	65; 151	4,5	53
DIP(50)	60	80; 205	89; 181	6,0	51
DIP(50)	100	205; 430	171; 416	3,9	54
DIP(50)/C ₆₀ (40)	100/RT	12; 205; 430	217; 436	6,7	49/ 22
DIP(50)/C ₆₀ (40)	100/100	15; 110; 170	110; 193	5,3	49/ 46
DIP(4)/DIP:C ₆₀ (36)	100/100	120; 550	243; 697	6,2	48/ 27

Tabelle 6.1: Struktur- und Morphologie-Messungen wurden an Proben mit DIP, DIP/C₆₀ und DIP/DIP:C₆₀ auf SiO₂-Substraten bei verschiedenen Substrattemperaturen während der Schicht-Prozessierung, wie in der zweiten Spalte deklariert, durchgeführt. Die lateralen Domänenabstände aus den EIA-Fits der GISAXS-Messungen und den Gauß-Fits an Fouriertransformierten AFM-Daten weisen einen Fehler von $\pm 3\%$ bzw. $\pm 7\%$ auf. Die gleiche Genauigkeit von $\pm 7\%$ ergibt sich für die Rauigkeiten aus den AFM-Daten, wogegen die vertikalen Kristallitgrößen aus XRR-Messungen einen Fehler von $\pm 10\%$ aufweisen. Längen, die in dieser Tabelle aufgelistet sind, wurden an den entsprechenden Proben, welche in Abbildung 6.3 dargestellt sind, gemessen. Es sei erwähnt das die zweiten bzw. dritten Längen in den Messungen schwächer ausgeprägt waren und daher aus allen Proben schlechter extrahiert werden konnten.

Einfluss der Substrattemperatur auf C₆₀-Schichten mit DIP-Untergrund

An den Proben mit geheiztem Substrat (100 °C) während der DIP-Prozessierung mit und ohne weiterer Substratheizung während dem Aufbringen von C₆₀ wurden ebenfalls GISAXS und AFM-Messungen zur Untersuchung der lateralen Strukturen angefertigt. Aus den Fouriertransformationen der AFM-Aufnahmen lassen sich wie zuvor zwei charakteristische laterale Domänenabstände extrahieren. Dagegen findet man in den GISAXS-Daten eine dritte laterale Größe. Die Strukturen zeigen sinkende Domänenabstände und -größen bei steigender Substrattemperatur während der C₆₀-Prozessierung. Wird C₆₀ bei ungeheiztem Substrat auf die DIP-Schicht aufgebracht, bleiben die zwei Strukturgrößen, wie sie im AFM und GISAXS gefunden werden, denen der reinen DIP-Schicht bei 100 °C sehr ähnlich. DIP scheint daher von C₆₀ überwachsen zu werden ohne dabei die Morphologie zu ändern (siehe Abbildung 6.3 c) und d)). Die dritte strukturelle Größe, welche in den GISAXS-Messungen aufgelöst werden kann, repräsentiert die C₆₀ Domänenabstände. Die Probe mit geheiztem Substrat während des Aufbringens von C₆₀ zeigt dagegen stark reduzierte Domänenabstände für die beiden Größen, wie sie auch aus den AFM-Messungen extrahiert werden können. Die dritte Größe nimmt leicht zu. Da GISAXS und AFM bei den zwei größeren Domänenabständen übereinstimmen, ist davon auszugehen, dass sich das unterliegende DIP ebenfalls an der Oberfläche von C₆₀ abzeichnet. Jedoch scheint das weitere Heizen der Probe während der Prozessierung von C₆₀ zu einer Reorganisation der DIP-Schicht zu führen (siehe Abbildung 6.3 e) und dabei die Domänenabstände und -größen zu verringern. Die vertikale Kristallisation von DIP wird dabei nicht beeinflusst, wie es aus XRR-Messungen (siehe Abbildung 6.6) her-

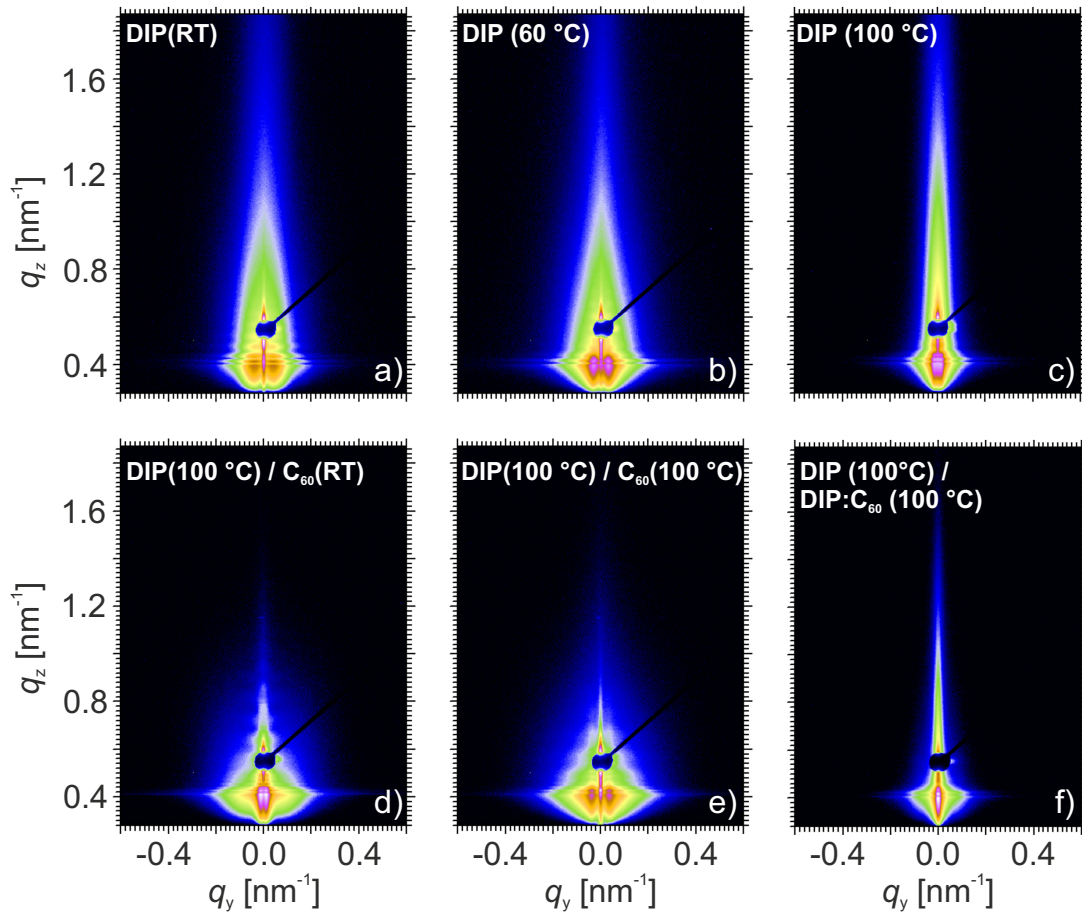


Abbildung 6.5: Daten der 2d-GISAXS Messungen von reinen DIP-Schichten auf unterschiedlich geheizten Substraten a) - c), Zweischicht-Systeme mit C₆₀ auf DIP für ungeheiztes und geheiztes Substrat während dem Aufbringen von C₆₀ d), e), und eine 1:1 Mischung aus DIP und C₆₀ auf einer dünnen Schicht DIP auf geheiztem Substrat f)

vorgeht. C₆₀ dagegen erhöht die vertikale Kristallinität von 22 nm auf 46 nm, sowie die lateralen Domänenabstände von 12 nm auf 15 nm (GISAXS).

Anhand dieser Messungen kann eindrucksvoll gezeigt werden, dass zur Bestimmung der Morphologie einer Heterostruktur die Untersuchung der einzelnen unterliegenden Schichten nicht ausreicht, auch nicht bei Verwendung der gleichen Substrate. Unerwartetes Verhalten in Solarzellen-Kennlinien kann daher einen möglichen Ursprung in der molekularen Reorganisation haben, welche beim Prozessieren der bedeckenden Schichten auftritt.

Die korrelierte Rauigkeit unterscheidet sich bei den Proben mit C₆₀ Bedeckung zu denen reiner DIP-Schichten. Im Bereich von großen Strukturen ($q_y = 0$) zeigen sich nach der Bedeckung mit C₆₀ Intensitäts-Oszillationen in q_z -Richtung, was auf eine korrelierte Rauigkeit in beiden Fällen (mit und ohne Substratheizung während des Aufbringens von C₆₀) schließen lässt. C₆₀ wächst demnach parallel zur unterliegenden DIP-Schicht

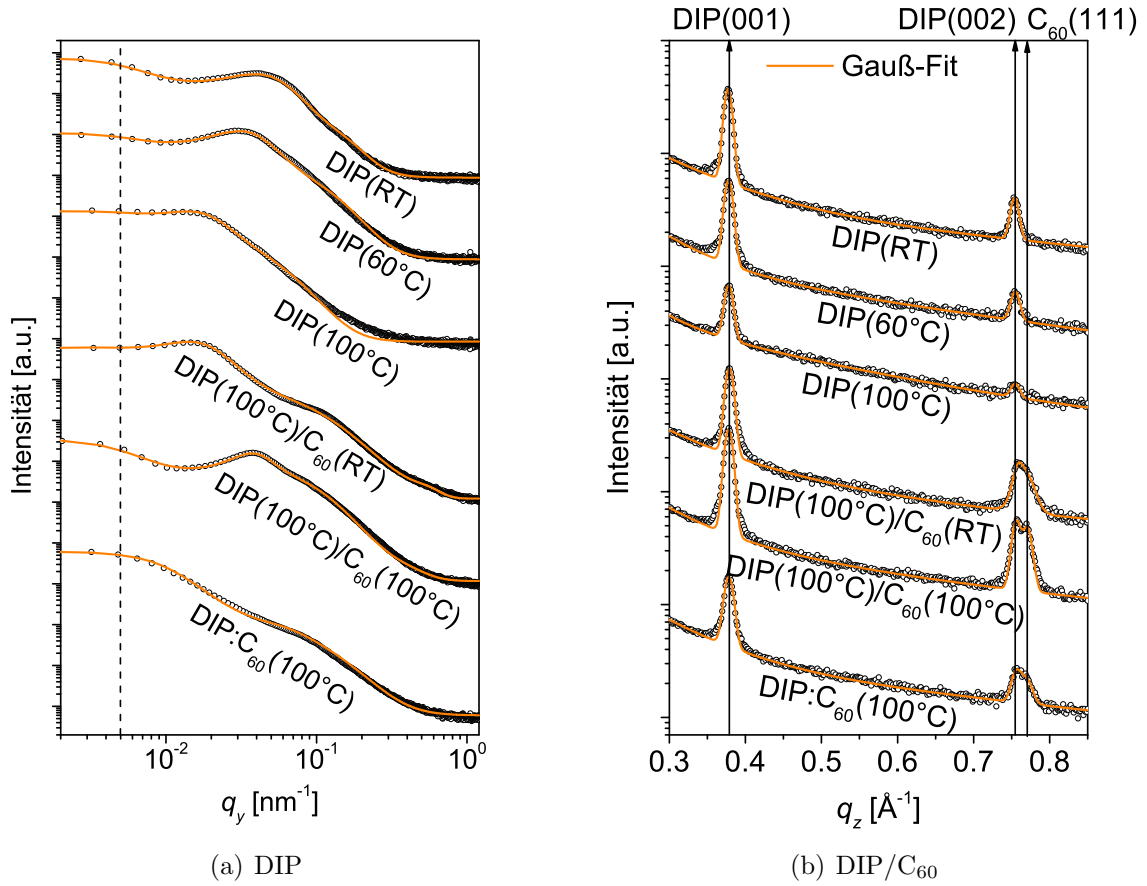


Abbildung 6.6: a) Horizontale Schnitte der 2d-GISAXS Daten am kritischen Winkel von DIP gefittet durch EIA zur Bestimmung der lateralen Domänenabstände im Volumen der Schicht. b) Daten der XRR-Messungen mit Gauß-Fits der Maxima. Die daraus gewonnenen vertikalen Kohärenzlängen und die Daten aus den GISAXS-Schnitten finden sich in Tabelle 6.1.

auf. Zusätzlich zeigen die q_z -Schnitte für kleine laterale Strukturen (Maximum von q_y) eine noch stärkere korrelierte Rauigkeit, was aus den stärker ausgeprägten Oszillationen hervorgeht.

Einfluss des Mischens von DIP und C₆₀ auf einer dünnen DIP-Schicht

In der Mischung von DIP und C₆₀ ergibt sich aus den XRR-Messungen eine vertikale Kohärenzlänge von ca. 48 nm für DIP und 27 nm für C₆₀. Diese Werte sind vergleichbar zu den Domänengrößen eines ungeheizten Zweischicht-Systems.

Die AFM-Aufnahmen zeigen eine völlig andere Morphologie, wie für die anderen Proben. Dabei entstehen statt der kugelähnlichen Domänen, wie im Fall der reinen DIP-Schichten, sehr große zusammenhängende Domänen mit darauf liegenden kleinen kugelförmigen Körnern.

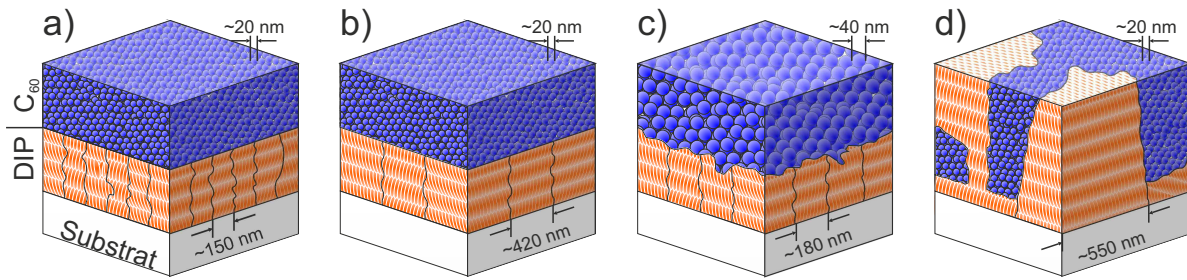


Abbildung 6.7: Konzept der Kristallisation in organischen DIP/C₆₀ Solarzellen mit unterschiedlicher Architektur, wie sie aus den GISAXS, XRR und AFM-Messungen abgeleitet wurden. a) zeigt die Morphologie einer Probe, in der das Substrat während der gesamten Herstellung nicht geheizt wurde (100 °C), b) die Probe, bei der das Substrat während der DIP Prozessierung geheizt wurde (100 °C), c) die Probe, in der das Substrat während des Aufbringens von DIP und C₆₀ geheizt wurde (100 °C) und d) die Probe, bei der DIP und C₆₀ in einer Mischung auf eine dünne DIP-Schicht bei geheiztem Substrat (100 °C) aufgebracht wurden.

Die Fourier-Analyse der AFM-Aufnahmen ergibt für die großen zusammenhängenden Strukturen einen Domänenabstand von ca. 700 nm. Die kleinen C₆₀ Körner sind in der unterliegenden DIP Struktur mit einem mittleren Abstand von ca. 240 nm verteilt. Die GISAXS-Analyse ergibt im Fall der Mischung ebenfalls zwei Strukturgrößen, welche deutlich größer sind als im planaren Schicht-System und eine andere Form aufweisen, wie sich auch in der AFM-Aufnahme abzeichnet.

Zusätzlich zur Auswertung der GISAXS-Daten mit EIA, wurde das Mischsystem mit IsGISAXS simuliert.¹⁶⁷ Das Maximum der Interferenz-Funktion gehört zu einem Domänenabstand von 120 nm, wie es aus der EIA-Methode extrahiert wurde. Das verwendete Modell besteht aus kugelförmigen Domänen für C₆₀ mit einem Radius von 23 nm sowie zylindrischen DIP Domänen mit einem Radius von 89 nm und einem Abstand von 120 nm. Da die mittleren Abstände der DIP Domänen kleiner sind als ihr Durchmesser, ergeben sich zusammenhängende Strukturen, wie sie in den AFM-Aufnahmen zu sehen sind. Die Höhe der C₆₀ Domänen wurde dabei als 50 nm angenommen, und als 180 nm für DIP. Dabei sei erwähnt, dass sich die Werte der Domänenhöhen und -radien im Zuge der Simulation aus einem kumulativen Fit von q_y - und q_z -Schnitten der Messdaten ergeben. Verglichen mit der vertikalen Domänenhöhe aus den XRR-Messungen sind die Ergebnisse aus der IsGISAXS Simulation für C₆₀ und DIP um einen Faktor 2 bzw. 4 größer. Dieser Unterschied, weist darauf hin, dass C₆₀ erst ab einer gewissen Höhe über dem Substrat vorkommt und DIP unter und zwischen dem C₆₀ vorhanden ist. Die Mischschicht zeigt zudem korrelierte Rauigkeit für die großen und kleinen Domänen.

Aus den Strukturdaten von GISAXS-, XRR- und AFM-Messungen lässt sich nun ein Konzept entwickeln, wie DIP und C₆₀ in den jeweiligen Solarzellen wächst (siehe Abbildung 6.7). Dabei entsteht in einem Zweischichtsystem bei sequentielltem Aufbringen von DIP und C₆₀ bei ungeheiztem Substrat eine DIP-Schicht mit kleinen Kristalliten, welche von kleinen C₆₀ Kristalliten bedeckt ist. Wird das Substrat während dem Auf-

bringen der DIP-Schicht geheizt, werden die Kristallite von DIP größer. Eine darauf aufgebrauchte C₆₀ Schicht hat keinen weiteren Einfluss und bildet selbst kleine Kristallite wie auf ungeheiztem DIP aus. Wird das Substrat jedoch während dem Aufbringen von C₆₀ geheizt, reorganisiert sich die DIP-Schicht zu kleineren Kristalliten, dagegen werden die C₆₀ Kristallite größer. Im Fall koverdampfter C₆₀- und DIP-Schichten entsteht eine schwammartige Morphologie aus DIP mit großen zusammenhängenden Domänen, welche die kleinen C₆₀ Kristallite in sich aufnimmt. In allen Fällen ist die vertikale Kristallisation von DIP im Bereich der Schichtdicke.

6.2 DIP/C₆₀ Solarzellen

Um die Ergebnisse aus den strukturellen Untersuchungen auf die Solarzellen zu übertragen, muss gewährleistet sein, dass das Wachstum auf SiO₂ und PEDOT:PSS vergleichbar ist. Vergleicht man die AFM-Aufnahmen aus Abbildung 6.3 mit der Literatur,⁶³ ist diese notwendige Voraussetzung für das Wachstum von DIP auf den beiden verwendeten Substrattypen erfüllt. Auch die vertikale Kristallisation liefert auf beiden Substraten die gleichen Werte (siehe Tabelle 6.1 und Quelle⁶³). Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die C₆₀ Schichtdicke nicht für Solarzellen optimiert ist, sondern für die GISAXS-Messungen. Durch die starke Veränderung in der Kristallisation, welche durch die verschiedenen Herstellungsbedingungen hervorgerufen wird, ist eine Änderung in der Solarzellen-Charakteristik zu erwarten. Beim Vergleich der drei Solarzellen mit ungeheiztem Substrat während der C₆₀ Prozessierung ist jedoch kein signifikanter Unterschied festzustellen, obwohl sich die Kristallisation der DIP-Schicht in den drei Solarzellen stark unterscheidet. Lediglich der Füllfaktor (FF) nimmt mit sinkender Substrattemperatur während des Aufbringens von DIP ab, was sich durch die Ausbildung eines leichten S-Verlaufs äußert (siehe Abbildung 6.8 b und Tabelle 6.2). Der S-Verlauf stammt in diesem Fall von einem weniger starken Anstieg im ersten Quadranten und kann auf eine Injektionsbarriere an der Grenzfläche zwischen Donor und PEDOT:PSS zurückgeführt werden. Aus diesem Grund wurden die Substrate vor dem Bedampfen mit DIP (im Fall der Proben mit einer Substrattemperatur von RT und 60 °C während der Herstellung der DIP-Schicht) bei 100 °C ausgeheizt und vor dem Aufdampfen von DIP auf die entsprechende Temperatur abgekühlt. Ohne diesem vorherigen Ausheizen wäre der S-Verlauf deutlich stärker ausgeprägt und der FF erheblich niedriger.⁵¹ Neben diesen geringen Abweichungen im FF sind die *I-V*-Kennlinien jedoch nahezu identisch, bis auf die Tatsache, dass sich der laterale Domänenabstand in den DIP-Schichten mit geheiztem (100 °C) und ungeheiztem Substrat (RT) um einen Faktor 3 unterscheiden. Für DIP auf ungeheizten Substraten kann in organischen Feldeffekttransistoren eine Elektron- und Lochmobilität von 10⁻¹ cm²/Vs bzw. 10⁻² cm²/Vs gemessen werden. Für größere laterale Strukturen sind diese Werte sogar noch höher. Da es sich hier jedoch um eine Messung in der Substratebene handelt, kann von einem geringen bis nicht vorhandenen Einfluss auf die Solarzelle ausgegangen werden, da die Transport- und Diffusionsprozesse entlang der Substratnormalen verlaufen. Die vertikalen Eigenschaften in der Kristallisation werden jedoch nicht von der Substrateheizung während der Herstellung beeinflusst und die Kristallithöhe entspricht

Aufbau (Dicke [nm])	Temp. [°C]	j_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
DIP(50)/C ₆₀ (40)	RT/RT	$3,05 \pm 0,22$	$0,915 \pm 0,002$	$65,6 \pm 1,0$	$1,83 \pm 0,07$
DIP(50)/C ₆₀ (40)	60/RT	$3,04 \pm 0,12$	$0,913 \pm 0,002$	$66,1 \pm 0,6$	$1,84 \pm 0,07$
DIP(50)/C ₆₀ (40)	100/RT	$3,20 \pm 0,14$	$0,907 \pm 0,002$	$68,1 \pm 0,4$	$1,98 \pm 0,08$
DIP(50)/C ₆₀ (40)	100/100	$3,16 \pm 0,17$	$0,902 \pm 0,008$	$61,1 \pm 1,1$	$1,74 \pm 0,11$
DIP(4)/DIP: :C ₆₀ (36)/C ₆₀ (6)	100/100/ /RT	$4,41 \pm 0,06$	$0,881 \pm 0,005$	$44,1 \pm 1,2$	$1,71 \pm 0,02$

Tabelle 6.2: Kenngrößen der organischen Solarzellen mit vergleichbarem Aufbau zu den Proben der Morphologie- und Struktur-Messungen aus Tabelle 6.1. In den Solarzellen sind die organischen Schichten auf ITO/PEDOT:PSS-Substrate aufgebracht und wurden mit BCP und Al-Elektrode komplettiert. Die elektrischen Messungen fanden unter AM1.5g Beleuchtung statt.

in allen Fällen der Schichtdicke. Daher stellt sich ein vergleichbares Transport- und Diffusionsverhalten in den drei Solarzellen ein. Vergleichbare Kenngrößen in den Solarzellen mit unterschiedlich geheiztem Substrat während der DIP-Prozessierung sind daher durch die gleichbleibende Struktur in vertikaler Richtung zu erklären.

Verglichen zur Solarzelle, bei der das Substrat während dem Aufdampfen von C₆₀ bei Raumtemperatur belassen wird, weist die Solarzelle mit geheiztem Substrat einen deutlich niedrigeren FF auf. Der Ursprung ist in diesem Fall keine Injektionsbarriere, da der Strom in Vorwärtsrichtung keinen S-Verlauf aufweist. Vielmehr scheint ein geringer Parallelwiderstand vorzuliegen, da der Strom für negative Spannungen nicht sättigt.¹⁰⁰ Diese Änderung im FF kann daher auf die Änderungen in der Morphologie, welche durch GISAXS, XRR und AFM nachgewiesen wurden, zurückgeführt werden. Die offensichtlichste Veränderung ist in diesem Typ von Solarzelle die Reorganisation der DIP-Schicht. Allein die Verkleinerung der Kristallitgröße kann jedoch nicht der ausschlaggebende Grund für die Verschlechterung des FFs sein, da dieser Effekt in der Solarzelle mit ungeheiztem Substrat während der gesamten Herstellung nicht auftritt, obwohl die DIP-Domänen hier eine ähnliche Größe aufweisen. Eine mögliche Erklärung kann die Diffusion von C₆₀ in die geheizte DIP-Schicht, welche sich im Umorganisieren befindet, sein. Dies führt zu einer erhöhten Grenzfläche zwischen den Materialien und möglichen Einschlüssen von C₆₀ in DIP.³⁸ Zudem können sich dabei Pfade eines Materials durch die gesamte Schicht des anderen ausbilden. Das Eindiffundieren von C₆₀ kann deshalb alle auftretenden Veränderungen in den Kenngrößen der Solarzelle erklären. Dabei führt der Einschluss von C₆₀ zu einem erhöhten Serienwiderstand, die erhöhte Grenzfläche und durchgängige Pfade von C₆₀ zu erhöhter Rekombination und deshalb zu einer verringerten Leerlaufspannung (V_{OC}). Zudem können die entstehenden Leckpfade auch den niedrigen Parallelwiderstand erklären und damit das Ausbleiben einer Stromsättigung im negativen Bereich der Spannung. Diese Veränderungen schieben die charakteristischen Größen der Solarzelle zu denen einer PM-HJ Zelle (siehe Abbildung 6.8 b und Tabelle 6.2).

Al (100 nm)
BCP (5 nm)
C ₆₀ (40 nm)
DIP (50 nm)
PEDOT:PSS (30 nm)
ITO (130 nm)
Glas (RT, 60°C, 100°C)

PHJ

Al (100 nm)
BCP (5 nm)
C ₆₀ (6 nm)
DIP:C ₆₀ (36 nm)
DIP (4 nm)
PEDOT:PSS (30 nm)
ITO (130 nm)
Glas (RT, 60°C, 100°C)

PM-HJ

(a) Aufbau

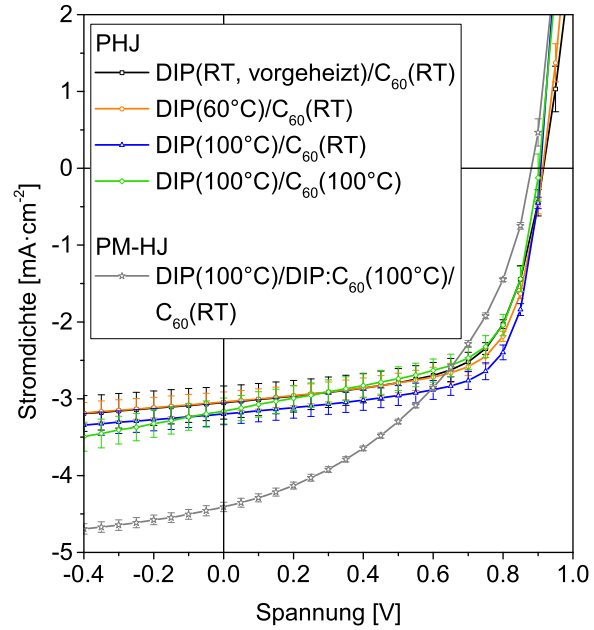
(b) j - V -Kennlinien

Abbildung 6.8: a) Aufbau der Solarzellen vergleichbar zu den Proben zur Messung der Morphologie mit PHJ und PM-HJ Architektur. b) j - V -Kennlinien der Solarzellen. Die Kenngrößen finden sich in Tabelle 6.2

Da die PM-HJ hauptsächlich gemischtes Material enthält, ist die Ausbildung von eingeschlossenem C₆₀ sehr groß, was durch die darin gefangenen Ladungsträger zu einer starken Reduktion des FFs führt. Verglichen mit den planaren Solarzellen ist V_{OC} wegen der riesigen Grenzfläche zwischen DIP und C₆₀ und der damit verbundenen Rekombination etwas verringert.²⁹ Trotz den Verlusten in FF und V_{OC} ist der Wirkungsgrad fast gleich wie in den planaren Zellen, was durch die stark erhöhte Kurzschlussstromdichte (j_{SC}) erklärt werden kann. Dieser profitiert von der phasenseparierten Mischung von DIP und C₆₀, was dazu führt, dass sich die Exzitonen immer nahe einer dissoziierenden Grenzfläche aufhalten und somit die Exzitonendiffusionslänge keine Rolle mehr spielt.^{37,63,116} Die hohe Kristallinität beider Materialien kann zudem erklären, warum die Wirkungsgrade von PHJ und PM-HJ Solarzellen nahezu gleich sind. Dies liegt an den hohen Exzitonendiffusionslängen, welche zu einem relativ hohen j_{SC} in PHJ Architektur führen. Die hohen Ladungsträgermobilitäten sind jedoch der ausschlaggebendere Grund, da sie zu einem extrem hohen FF führen, welcher den Zugewinn von j_{SC} in PM-HJ Architektur kompensieren kann.¹⁷⁴

Kurzschlussstromerhöhung durch stärkere Absorber und Exzitonen-Blocker

In Kapitel 5 wird deutlich, dass neben den Verlusten in der Leerlaufspannung, die geringe Kurzschlussstromdichte der Hauptgrund für einen niedrigen Wirkungsgrad von DIP/C₆₀ Solarzellen ist. Zur theoretisch möglichen Kurzschlussstromdichte von $17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (für $E_g = 1,9 \text{ eV}$, $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$ und $\alpha_{CT} = 1,4 \cdot 10^{-4}$) ergibt sich mit $3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ im realen Bauteil ein enormes Potential zur Verbesserung (siehe Abbildung 7.1). In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie durch Verwendung ähnlicher Absorber und der Einführung eines Exzitonen-Blockers zwischen Anode und Donor die Kurzschlussstromdichte erheblich gesteigert werden kann. Dabei finden die Veränderungen im Rahmen gleich bleibender Parameter für die Berechnung des theoretischen Limits des Kurzschlussstroms statt, wobei E_g und ΔE für die verwendeten Materialien erhalten bleiben und sich α_{CT} nur in dem Maße ändert, dass es keinen signifikanten Einfluss auf das theoretische Limit von $17 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ hat.

Dieses Kapitel basiert zu großen Teilen auf der in enger Kooperation mit Stefan Grob (Universität Augsburg, Gruppe Prof. Brütting) und Andrew Bartynski (University of Southern California, Gruppe Prof. Thompson) veröffentlichten Publikation "Amorphous vs crystalline exciton blocking layers at the anode interface in planar and planar-mixed heterojunction organic solar cells" in Applied Physics Letters, 104, 213304, 2014.⁷² Darin befindet sich auch eine detailliertere Beschreibung und Analyse der Blocker-Schicht, in Bezug auf deren Schichtdicke und die Auswirkung ihrer Kristallinität. Ebenso wird darauf in der zukünftigen Dissertation von Stefan Grob umfangreicher eingegangen werden.

Die hergestellten Solarzellen in diesem Kapitel besitzen neben der Variation in Donor, Akzeptor und Exzitonen-Blocker (zwischen Anode und Donor), eine Anode aus 130 nm ITO mit der darauf folgenden Extraktor-Schicht PEDOT:PSS (30 nm) bei geheiztem Substrat (100 °C) im Fall von DIP als Donor bzw. Hil1.3 (45 nm) bei ungeheiztem Sub-

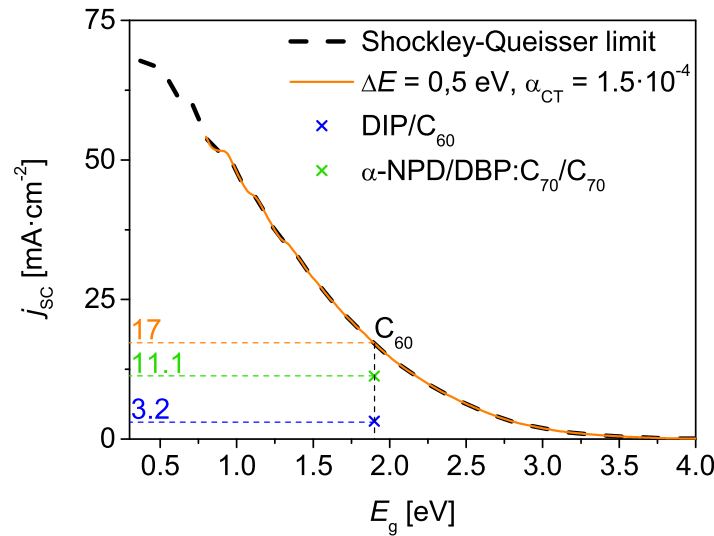


Abbildung 7.1: Theoretisches Limit der Kurzschlussstromdichte für Donor/Akzeptor-Solarzellen mit $E_g = 1,9$ eV, $\Delta E = 0,5$ eV und $\alpha_{CT} = 1,4 \cdot 10^{-4}$. Zusätzlich sind die gemessenen Werte für eine DIP/C₆₀ Solarzelle und die einer hybriden planar-gemischten DBP:C₇₀ Solarzelle mit integriertem Exzitonen-Blocker α -NPD abgebildet.

strat im Fall von DBP als Donor. Die aktive Schicht ist mit einer 5 nm dicken BCP-Schicht und einer 100 nm dicken Aluminium-Kathode abgeschlossen.

Ersetzen des Donors DIP durch DBP

Der niedrige Kurzschlussstrom in der DIP/C₆₀ Solarzelle kommt hauptsächlich durch den sehr geringen Absorptionskoeffizienten von DIP zustande. Dies ist der nahezu senkrechten Orientierung von DIP-Molekülen auf der Substratoberfläche geschuldet.⁶⁸ Das DIP-Derivat DBP zeigt wegen der 4 zusätzlichen, sterisch in der Kristallisation hindernden Phenyl-Seitengruppen, eine bevorzugt liegende Orientierung und weist deshalb wesentlich höhere Absorptionskoeffizienten auf (siehe Abbildung 3.3).⁷⁸ Durch die Erweiterung des π -Elektronensystems in Form von zwei zusätzlichen Benzol-Ringen kommt es zu einer Verkleinerung der Bandlücke im Vergleich zu DIP. Auf das theoretische Limit der Kurzschlussstromdichte hat dies jedoch keinen Einfluss, da die optische Bandlücke von DBP der von C₆₀ entspricht, welche im Fall der DIP/C₆₀ Solarzelle die limitierende darstellt. Zudem ändert sich die Lage des HOMO-Levels nur geringfügig (siehe Abbildung 3.1), weshalb auch V_{OC} nahezu erhalten bleibt (siehe Tabelle 7.1). In der j - V -Kennlinie ist eine deutlich höhere Kurzschlussstromdichte für DBP/C₆₀ Solarzellen mit $4,7$ mA·cm⁻² zu beobachten als bei der DIP/C₆₀ Solarzelle mit $3,2$ mA·cm⁻² (siehe Abbildung 7.2 a und Tabelle 7.1). Aus den IPCE-Messungen (siehe Abbildung 7.2 b) wird ersichtlich, dass der zusätzliche Strom durch die Absorption im DBP hervorgerufen wird.

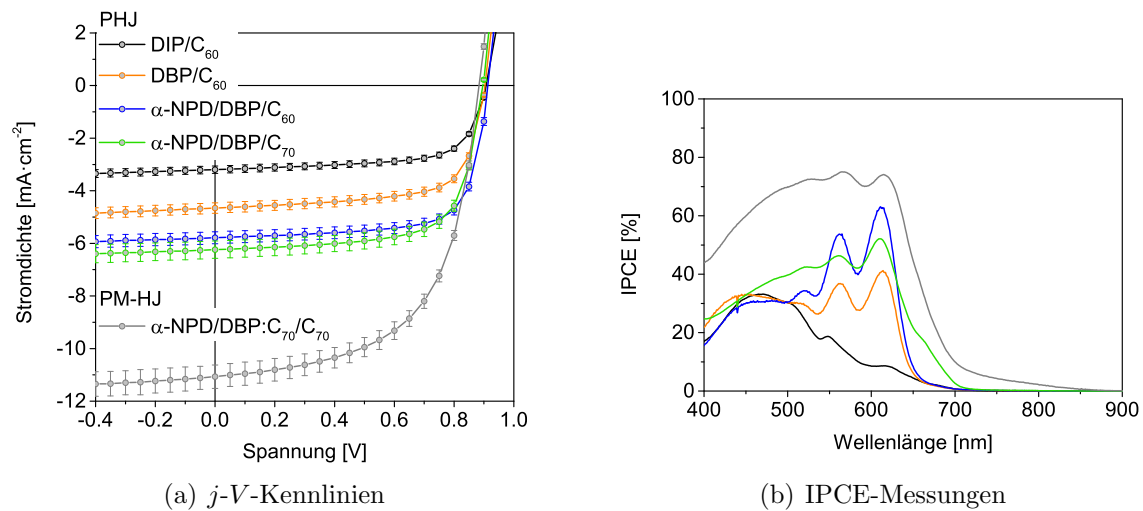


Abbildung 7.2: a) j - V -Kennlinien und b) IPCE-Messungen der Solarzellen mit unterschiedlichen Donoren (DIP, DBP), Akzeptoren (C_{60} und C_{70}) mit und ohne Exzitonen-Blocker α -NPD in planarer und hybrider planar-gemischter Architektur. Die genauen Zahlenwerte der charakteristischen Größen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Integration des Exzitonen-Blockers α -NPD

Da auf der Kathoden-Seite Exzitonen-Blocker gängig sind und eine starke Erhöhung des Wirkungsgrads bewirken,¹⁶⁹ wurde versucht, zusätzlich einen geeigneten Exzitonen-Blocker für die Anoden Seite zu finden. Dabei bietet sich für DBP das Material α -NPD an, da es ein energetisch gleich liegendes HOMO-Level aufweist (Lochtransport) und eine deutlich größere Bandlücke wie DBP besitzt (Exzitonen können nicht von DBP zu α -NPD diffundieren). Durch die Integration des Blockers werden somit Exzitonen daran gehindert an der Grenzfläche zwischen Anode und Donor ausgelöscht zu werden. Dies bedeutet i. A., dass die nicht-strahlende Rekombination an dieser Grenzfläche unterdrückt wird. Geblockte Exzitonen haben nun eine gewisse Wahrscheinlichkeit an die dissoziierende Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor zurück zu diffundieren und zum Stromfluss beizutragen. Zudem wird die Exzitonensenke an der Anoden/Donor-Grenzfläche verhindert, wodurch ein einseitiger Gradient in Richtung der Donor/Akzeptor-Grenzfläche entsteht. Somit diffundiert ein größerer Anteil in diese Richtung und trägt zum Strom bei. In einer DBP/ C_{60} Solarzelle ist der Einfluss der Blocker-Schicht deutlich zu erkennen. Die Kurzschlussstromdichte steigt von $4,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ohne auf $5,8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ mit Exzitonen-Blocker. Das entspricht einer Steigerung um 23%, wobei keine Änderung an den absorbierenden Schichten vorgenommen wurde. Die IPCE-Messungen zeigen, dass der zusätzliche Strom ausschließlich aus dem Bereich der DBP-Absorption stammt. Damit kann die Stromerhöhung eindeutig auf die α -NPD Schicht zurückgeführt werden. Die verhinderte nicht-strahlende Rekombination trägt zusätzlich zu einer geringen Steigerung von V_{OC} bei, wie es aus der Theorie zu erwarten ist.

Blocker ([nm])	Donor ([nm])	Akzeptor ([nm])	j_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
-	DIP(50)	C ₆₀ (40)	3,2	0,91	58	2,0
-	DBP(15)	C ₆₀ (45)	4,7	0,90	69	2,9
α -NPD(6)	DBP(15)	C ₆₀ (45)	5,8	0,91	72	3,8
α -NPD(6)	DBP(15)	C ₇₀ (45)	6,2	0,90	69	3,9
α -NPD(6)	DBP:C ₇₀ (45, 1:2)	C ₇₀ (10)	11,1	0,88	59	5,8

Tabelle 7.1: Kenngrößen der Solarzellen mit unterschiedlichen Donor- und Akzeptor-Materialien mit und ohne Verwendung des Exzitonen-Blockers α -NPD unter Erhalt der Parameter für das thermodynamische Limit. In der letzten Zeile handelt es sich um eine hybride planar-gemischte Solarzelle. Dabei ist in Spalte zwei die Mischschicht an Stelle des reinen Donors angegeben.

Andere Exzitonen-Blocker zeigen in DBP/C₆₀ Solarzellen einen ähnlichen Effekt. Dabei ergibt sich zwischen amorphen Blockern, wie tris[4-(5-phenylthiophen-2-yl)phenyl]amin (TPTPA)¹⁷⁵ und kristallinen Blockern, wie DIP kein Unterschied.^{71, 72}

Ersetzen des Akzeptors C₆₀ durch C₇₀

Aufgrund der besseren Absorption von C₇₀, sonst jedoch gleich bleibenden Eigenschaften wie C₆₀, wurde C₇₀ verwendet, um den Kurzschlussstrom noch weiter zu erhöhen. Dabei weist C₇₀ über den gesamten spektralen Bereich einen höheren Absorptionskoeffizienten auf wie C₆₀ (siehe Abbildung 3.3). In Kombination mit dem zuvor eingeführten Blocker α -NPD ergibt sich eine leicht erhöhte Kurzschlussstromdichte von 6,2 mA · cm⁻². In der IPCE-Messung ist zu erkennen, dass im kurzwelligen und langwelligen Bereich die Quantenausbeute steigt, was an der höheren Absorption von C₇₀ liegt. Im Bereich der Hauptabsorption von DBP sinkt die IPCE jedoch. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass nun ein Teil der zuvor (in der DBP/C₆₀ Solarzelle mit α -NPD) in DBP absorbierten Photonen in C₇₀ absorbiert werden. Dabei scheint entweder der Exzitonen-Blocker BCP auf der Kathoden-Seite nicht so effizient zu sein wie auf der Anoden-Seite, oder ein Teil der Exzitonen geht in C₇₀ verloren. Andernfalls sollte die IPCE im Bereich der DBP-Absorption zumindest gleich hoch sein. Insgesamt dominiert jedoch der Zugewinn.

Wechsel zur hybriden planar-gemischten Architektur

Eine weitere Möglichkeit die Kurzschlussstromdichte in organischen Solarzellen zu erhöhen, ist ein Wechsel in der Architektur zu Mischschicht- oder hybriden planar-gemischten Solarzellen. Sie weisen i. A. höhere Ströme auf als ihre planaren Pendanten (siehe Kapitel 6.2).^{37, 152, 159} Für DBP und C₇₀ hat sich ein Mischungsverhältnis von 1 : 2 als sehr effizient herausgestellt. Auf die separate DBP-Schicht wie sie in PM-HJ Architektur üblich ist, wurde wegen des verwendeten Blockers verzichtet. Die gemessene Solarzelle weist mit 11,1 mA · cm⁻² eine fast doppelt so hohe Kurzschlussstromdichte wie die planare

auf, wobei sie sogar 5 nm weniger C₇₀ beinhaltet (siehe Abbildung 7.2 a und Tabelle 7.1). In der IPCE-Messung ist zu sehen, dass sich der Architekturwechsel auf den gesamten Wellenlängenbereich positiv auswirkt (siehe 7.2 b). Im Bereich von ca. 700 nm bis 850 nm scheint sich zudem die Absorption des Ladungstransferzustands zwischen DBP und C₇₀ anzudeuten, welcher ebenfalls positiv für den Gesamtstrom ist. Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen sein, dass durch den stark absorbierenden Ladungstransferzustand, welcher mit einem deutlich höheren α_{CT} einhergeht, das theoretische Limit etwas angehoben werden müsste. Dies sollte allerdings weniger als $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ausmachen. Die Leerlaufspannung fällt etwas ab, von 0,90 V auf 0,88 V, was einerseits an der erhöhten Rekombination liegen kann, welche durch die stark vergrößerte Grenzfläche zwischen Donor und Akzeptor entsteht. Andererseits spielt in Mischschichten die effektive Austrittsarbeit der Elektroden eine wichtige Rolle. Möglicherweise ist diese nicht ideal bei der vorherrschenden Materialauswahl.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie vorgegangen werden kann, um innerhalb eines bestimmten Parametersatzes für das theoretische Limit, eine enorme Steigerung der Kurzschlussstromdichte und des Wirkungsgrads zu erreichen. Dabei wurde der schwach absorbierende Donor DIP durch ein stark absorbierendes Derivat (DBP) mit gleicher Lage des HOMO-Niveaus ersetzt. Die Integration eines Exzitonen-Blockers zwischen Anode und Donor führte zu einem weiteren deutlichen Anstieg der Kurzschlussstromdichte. Auch der Wechsel von C₆₀ auf C₇₀ führt durch den erhöhten Absorptionskoeffizienten von C₇₀ zu einer Steigerung der Kurzschlussstromdichte. Allerdings scheinen in C₇₀ oder an der Grenzfläche zu BCP Exzitonen verloren zu gehen, weshalb der Anstieg in j_{SC} nicht besonders stark ausfällt. Einen deutlichen Sprung zu höheren Werten macht die Kurzschlussstromdichte beim Wechsel von planarer zu hybrider planar-gemischter Architektur, wobei durch die Mischung nahezu alle absorbierten Photonen, durch die Nähe der erzeugten Exzitonen zur Donor/Akzeptor-Grenzfläche, in Ladungsträger umgewandelt werden können. Beginnend mit der planaren DIP/C₆₀ Solarzelle, konnte die Kurzschlussstromdichte von $3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $11,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in der hybriden planar-gemischten DBP/C₇₀ Solarzelle mit Exzitonen-Blocker erhöht werden (siehe Abbildung 7.1). Dies entspricht einer Steigerung um den Faktor 3,5. Der Wirkungsgrad zeigt dabei nur eine knappe Verdreifachung von 2,0% auf 5,8%, da es beim Wechsel der Architektur zu einer leichten Verschlechterung von V_{OC} und FF kommt.

Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen

Plasmonisch aktive Strukturen werden in immer mehr Bereichen der Forschung relevant. Dabei sind sie sowohl selbst Mittelpunkt der Beobachtung, als auch Hilfsmittel für völlig andere Felder der Forschung. So verwendet man häufig Plasmonenresonanzsensoren zur Überwachung von chemischen Reaktionen und Phasenübergängen an biologischen Molekülen oder deren Nachweis in der Biophysik.¹⁷⁶ Ein weiterer großer Anwendungsbereich sind die Metamaterialien, bei denen plasmonisch aktive Strukturen mit komplexem Aufbau und Anordnung so gewählt werden, dass ein virtuelles Material mit vollkommen anderen Eigenschaften entstehen kann. Beeinflussbar sind z.B. die Lage der Energieniveaus und Bandlücken. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass mit solchen Strukturen versehene Gegenstände im Mikrowellenbereich unsichtbar gemacht werden können.¹⁷⁷ Ziel ist dabei eine Tarnkappentechnologie zu schaffen, die es ermöglicht, auch den für den Menschen sichtbaren Bereich zu beeinflussen.

In dieser Arbeit soll auf den Einfluss von plasmonisch aktiven Strukturen in der Photovoltaik eingegangen werden. Das verfolgte Ziel ist wie im vorangehenden Kapitel eine Erhöhung des Kurzschlussstroms in einer organischen Solarzelle. Oberflächenplasmon-Polaritonen sind Quasiteilchen und werden als longitudinale elektromagnetische Oberflächenwellen beschrieben, welche sich an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum ausbilden.¹⁷⁸ Der Begriff Oberflächenplasmon-Polariton (SPP, engl. “surface plasmon polariton”) weist dabei auf die Kopplung zwischen Oberflächenwelle und einem freien elektrischen Feld hin. Synonym findet in der Literatur auch der kürzere Begriff Oberflächenplasmon (SP, engl. “surface plasmon”) Gebrauch, welcher für den weiteren Verlauf der Arbeit verwendet wird.^{179,180} Das Oberflächenplasmon kann auch als eine kollektive Schwingung der Elektronendichte von Leitungselektronen an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum betrachtet werden, welche durch die langreichweitige Coulomb-Wechselwirkung hervorgerufen wird.^{181,182} Diese propagierenden

Wellen (p- bzw. TM-polarisiert) weisen ein Maximum des elektrischen Feldes an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum auf, welches in beiden Medien mit zunehmendem Abstand exponentiell abfällt. Das Abklingverhalten ist dabei im Metall stärker ausgeprägt und hängt im Allgemeinen von den Brechungsindizes der beiden Materialien ab. SPs sind an glatten Oberflächen aufgrund ihres größeren Wellenvektors bei gleicher Frequenz nicht-strahlend. Raue Grenzflächen bzw. periodische Gitterstrukturen können den Impuls jedoch dahingehend manipulieren, dass Oberflächenplasmonen an Strahlung koppeln.

Eine weitere Klasse an Oberflächenplasmonen ist die lokalisierte Form (LSP, engl. “localized surface plasmon”), welche zumeist in metallischen Nanopartikeln auftritt und durch die geringe räumliche Ausdehnung des Partikels auf diskrete Energiewerte beschränkt wird. Der propagierende Charakter von Oberflächenplasmonen geht dabei verloren und wird durch stehende Wellen beschrieben. Neben den Brechungsindizes der Materialien spielt nun auch die Form der metallischen Partikel für die Lage der Resonanzen eine entscheidende Rolle.¹⁸³ Wie oben erwähnt, lassen sich daraus Metamaterialien mit verschiedensten Eigenschaften erzeugen. Schon vor hunderten Jahren wurden unbeabsichtigt Nanopartikel zum Färben von Glas verwendet. Eines der bekanntesten Fundstücke in diesem Zusammenhang ist der Lycurgus Becher.¹⁸⁴

Neben propagierenden und lokalisierten Oberflächenplasmonen lassen sich durch Elektronenbeschuss zudem Volumenplasmonen anregen, welche Energien oberhalb der Plasmafrequenz aufweisen. Da sie nicht durch Licht angeregt werden können, sind diese Plasmaschwingungen für die vorliegende Arbeit jedoch nicht von Relevanz. Im Weiteren beschränkt sich die Beschreibung deshalb auf propagierende und lokalisierte Oberflächenplasmonen.

8.1 Optische Simulationen

Im Zuge dieses Kapitels werden Simulationen eine wichtige Rolle spielen. Zum einen, um theoretische Sachverhalte zu veranschaulichen und zum anderen, um in Messungen den Ursprung der beobachteten Signale klar dem Oberflächenplasmon zuordnen zu können und eventuelle Abhängigkeiten von Wellenleitermoden auszuschließen. Die Berechnungen der verwendeten Simulationsprogramme (RSim¹⁸⁵ und ein hauseigenes Simulationsprogramm BOOST) beruhen dabei weitestgehend auf dem Snell’schen Gesetz, den Fresnel-Gleichungen und dem Transfermatrix-Formalismus. Diese werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert. Die Herleitung hält sich dabei an Pochi Yeh¹⁸⁶ und Jörg Frischeisen.¹⁸⁷

8.1.1 Snell’sches Gesetz und Fresnel-Gleichungen

Zur Beschreibung von Mehrschichtsystemen ist es wichtig, die Reflexions- und Brechungseigenschaften von elektromagnetischen Wellen an der Grenzfläche einer Brechungsindex-Diskontinuität zu verstehen. Im Folgenden wird die Reflexion und Brechung von monochromatischen elektromagnetischen Wellen an einer glatten Grenzfläche zwischen zwei

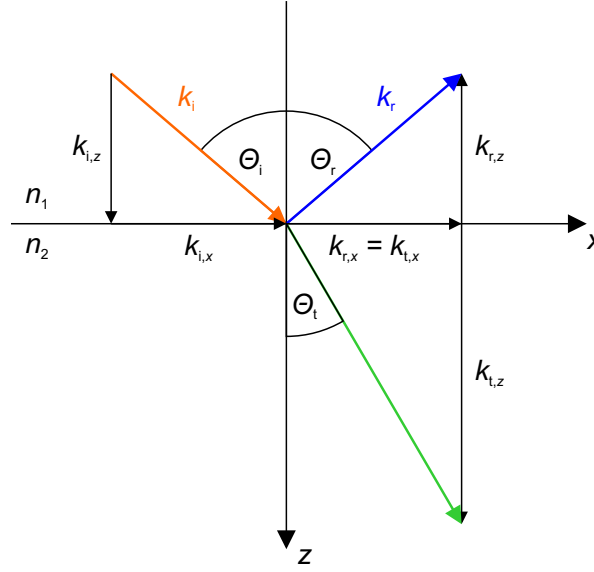


Abbildung 8.1: Reflexion und Brechung an einer Grenzfläche zwischen zwei dielektrischen Medien. Die drei Wellenvektoren der einfallenden (Medium 1), reflektierten (Medium 1) und transmittierten Welle (Medium 2) liegen in der Einfallsebene, d.h. der xz -Ebene. Die Indizes i, r und t stehen für die einfallende, die reflektierte bzw. die transmittierte Welle. x und z stehen für die Projektion auf die jeweilige Raumrichtung.

homogenen, isotropen und unmagnetischen Medien beschrieben.

Eine elektromagnetische Welle, die auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien unterschiedlicher Brechungsindizes trifft, wird i.A. in eine reflektierte Welle mit Laufrichtung innerhalb von Medium 1 und eine transmittierte Welle in Medium 2 aufgespalten. Diese Aufspaltung ist eine direkte Folge der Randbedingungen auf die Feldvektoren der einfallenden Welle. Unter der Annahme, dass beide Medien isotrop, unmagnetisch ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$) und transparent sind und die Einfallsebene der elektromagnetischen Welle die xz -Ebene ist (siehe Abbildung 8.1), ergeben sich die folgenden Randbedingungen:

$$E_{2,x} = E_{1,x} , \quad (8.1)$$

$$\epsilon_2 E_{2,z} = \epsilon_1 E_{1,z} , \quad (8.2)$$

$$H_{2,x} = H_{1,x} , \quad (8.3)$$

$$H_{2,z} = H_{1,z} . \quad (8.4)$$

Die magnetische Feldstärke bleibt für unmagnetische Medien dabei sowohl tangential als auch senkrecht zur Grenzfläche erhalten und spielt deshalb für die weiteren Herleitungen keine Rolle.

Zur Herleitung der Ausbreitungsrichtung der beiden Teilstrahlen, sei die elektrische Feldamplitude des einfallenden Strahls $\vec{E}_i \exp(i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t))$, mit der Kreisfrequenz ω , dem Wellenvektor \vec{k} und dem Index i (für engl. "incident"). Entsprechend folgern sich die Feldamplituden für den reflektierten Strahl $\vec{E}_r \exp(i(\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t))$ und den transmittierten Strahl $\vec{E}_t \exp(i(\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t))$. Jegliche Randbedingung, die sich auf die drei Feldamplituden an der Grenzfläche $z = 0$ bezieht, erfordert, dass die zeitliche Änderung für alle Zeiten gleich ist.¹⁸⁸ Folglich ist die Kreisfrequenz für alle Felder konstant, d.h. $\omega_i = \omega_r = \omega_t \equiv \omega$. Aus der Gleichheit der räumlichen Änderung bei $z = 0$ folgt zudem:

$$(\vec{k}_i \cdot \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}_r \cdot \vec{r})_{z=0} = (\vec{k}_t \cdot \vec{r})_{z=0} . \quad (8.5)$$

Daraus geht direkt hervor, dass die drei Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_r und \vec{k}_t in einer Ebene liegen müssen, welche die Einfallsebene genannt wird und schon zuvor als xz -Ebene definiert wurde. Des Weiteren bleibt die tangential-Komponente der Wellenvektoren erhalten, d.h. $k_{i,x} = k_{r,x} = k_{t,x}$. Der Betrag der Wellenvektoren ist gegeben durch:

$$|\vec{k}_i| = k_i = |\vec{k}_r| = k_r = \frac{\omega}{c} n_1 \quad \text{und} \quad |\vec{k}_t| = k_t = \frac{\omega}{c} n_2 . \quad (8.6)$$

Beschreiben Θ_i , Θ_r und Θ_t die Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der einfallenden, reflektierten bzw. transmittierten Welle, so muss der Zusammenhang:

$$n_1 \sin(\Theta_i) = n_1 \sin(\Theta_r) = n_2 \sin(\Theta_t) \quad (8.7)$$

erfüllt sein. Der Reflexionswinkel entspricht demnach dem Einfallswinkel ($\Theta_r = \Theta_i$) und es ergibt sich das Snell'sche Gesetz zu:

$$\frac{\sin(\Theta_i)}{\sin(\Theta_t)} = \frac{n_2}{n_1} . \quad (8.8)$$

Zur Berechnung der Intensität von reflektierter und transmittierter Welle können die Feldvektoren in zwei linear polarisierte Anteile aufgeteilt werden. Dabei bietet sich die

Aufteilung in einen parallel (p-polarisiert, oder TM, engl. "transverse magnetic") und einen senkrecht (s-polarisiert, oder TE, engl. "transverse electric") zur Einfallsebene polarisierten Anteil an. Unter der Annahme, dass beide Medien homogen und isotrop sind und für homogene und isotrope Medien die Wellengleichungen

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \text{ und} \quad (8.9)$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} - \mu\epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (8.10)$$

gelten, sind der p- und s-polarisierte Anteil voneinander unabhängig und damit der p- bzw. s-polarisierte Charakter bei Reflexion und Brechung erhalten.¹⁸⁶

Des Weiteren können unter der schon zuvor getroffenen Voraussetzung von unmagnetischen Medien, folgende Zusammenhänge zwischen den p- und s-polarisierten Anteilen der elektrischen Feldamplituden der einfallenden E_i , der reflektierten E_r und transmittierten Welle E_t abgeleitet werden.^{186, 188}

$$r_s = \frac{E_{r,s}}{E_{i,s}} = \frac{n_1 \cos(\Theta_i) - n_2 \cos(\Theta_t)}{n_1 \cos(\Theta_i) + n_2 \cos(\Theta_t)}, \quad (8.11)$$

$$r_p = \frac{E_{r,p}}{E_{i,p}} = \frac{n_2 \cos(\Theta_i) - n_1 \cos(\Theta_t)}{n_2 \cos(\Theta_i) + n_1 \cos(\Theta_t)}, \quad (8.12)$$

$$t_s = \frac{E_{t,s}}{E_{i,s}} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_i)}{n_1 \cos(\Theta_i) + n_2 \cos(\Theta_t)}, \quad (8.13)$$

$$t_p = \frac{E_{t,p}}{E_{i,p}} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_i)}{n_2 \cos(\Theta_i) + n_1 \cos(\Theta_t)}. \quad (8.14)$$

Diese Zusammenhänge sind als Fresnel-Gleichungen bekannt und für jedes Paar von Medien, d.h. allgemein gültig. r_s , r_p , t_s und t_p werden als Fresnel-Koeffizienten bezeichnet. Da die Intensität proportional zum Quadrat der elektrischen Feld-Amplitude ist, hängen Reflektivität und Transmissivität mit den Fresnel-Koeffizienten zusammen:

$$R_s = |r_s|^2, \quad (8.15)$$

$$R_p = |r_p|^2, \quad (8.16)$$

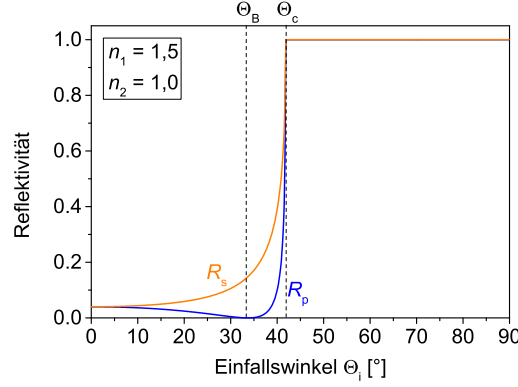


Abbildung 8.2: Reflektivität der s- und p-polarisierten Welle an der Grenzfläche zwischen einem Medium 1 mit Brechungsindex $n_1 = 1,5$ und einem Medium 2 mit $n_2 = 1,0$. Die einfallende Welle befindet sich in Medium 1. In dieser Konfiguration tritt ein kritischer Winkel auf, ab dem die Reflektivität für s- und p-polarisierte Welle 1 erreicht und für größere Winkel konstant bleibt. Man spricht dabei auch von Totalreflexion.

$$T_s = \frac{n_2 \cos(\Theta_t)}{n_1 \cos(\Theta_i)} |t_s|^2, \quad (8.17)$$

$$T_p = \frac{n_2 \cos(\Theta_t)}{n_1 \cos(\Theta_i)} |t_p|^2. \quad (8.18)$$

Diese Gleichungen sind im Gegensatz zu den Fresnel-Koeffizienten nicht allgemein gültig, sondern nur für zwei dielektrische Medien mit reellem n_1 , n_2 , Θ_i und Θ_t .

Anhand eines Übergangs zweier Medien mit $n_1 = 1,5$ und $n_2 = 1,0$ mit einfallendem Licht der Wellenlänge 532 nm aus Richtung des ersten Mediums ist in Abbildung 8.2 die Reflektivität für eine s- bzw p-polarisierte Welle dargestellt. Aufgrund der Relevanz für spätere Messungen wurde dieser Fall ausgewählt. Dabei ist zu erkennen, dass die Reflektivität der s-polarisierten Welle beginnend bei 4% kontinuierlich ansteigt und ab einem kritischen Winkel Θ_c konstant bei 1 liegt. Hierbei spricht man von Totalreflexion. Für die Reflektivität der p-polarisierten Welle lässt sich zunächst ein Abfall erkennen, welcher beim Brewster-Winkel $\Theta_B = \arctan(n_2/n_1)$, 0 erreicht.¹⁸⁹ Bis zum kritischen Winkel folgt ein kontinuierlicher Anstieg bis zum Wert 1. Der kritische Winkel Θ_c tritt nur für Übergänge von optisch dichteren in optisch dünnere Medien auf und ist definiert als:

$$\sin(\Theta_c) = \frac{n_2}{n_1}. \quad (8.19)$$

Dabei erreicht Θ_t 90° . Für größere Einfallswinkel Θ_i folgt aus dem Snell'schen Gesetz $\sin(\Theta_t) = (\sin(\Theta_i)/\sin(\Theta_c)) > 1$, was zu komplexen Fresnel Reflexions-Koeffizienten führt. Trotzdem gilt $|r_s| = |r_p| = 1$, wodurch sich die Reflektivitäten $R_s = 1$ und $R_p = 1$ ergeben.^{186, 188}

8.1.2 Transfer-Matrix Formalismus

Zur Beschreibung eines Übergangs zwischen zwei Materialien können die Fresnel Gleichungen genutzt werden. Für eine Vielzahl von Übergängen dünner Schichten, wie sie in einer organischen Solarzelle vorliegen, führt dies jedoch zu einem komplexen Zusammenhang vieler Gleichungen. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle ein Transfer-Matrix-Formalismus eingeführt werden, der diese Komplexität vereinfacht. Eine ausführliche Herleitung findet sich im Buch von Poci Yeh.¹⁸⁶

Die weitere Berechnung basiert auf einigen Annahmen, welche die Isotropie in z -Richtung beinhaltet, die Kontinuität des elektrischen Feldes an den Grenzflächen zwischen zwei Medien und halbbunendlich ausgedehnte Randmedien (siehe 0, N in Abbildung 8.3). Des Weiteren ist in der Herleitung zu beachten, dass die Lösung sowohl für s- als auch p-polarisierte Wellen gilt. Die Fresnel-Gleichungen müssen entsprechend eingesetzt werden.

Seien nun A_i und B_i die Amplituden der rechts- bzw. links-laufenden Welle, so ergibt sich eine Relation zwischen den Amplituden von Material i und $i - 1$ an der Grenzfläche:

$$\begin{pmatrix} A_{i-1} \\ B_{i-1} \end{pmatrix} = D_{i-1,i} \begin{pmatrix} A_i' \\ B_i' \end{pmatrix} . \quad (8.20)$$

Dabei weist der hochgestellte Strich bei A_i' und B_i' darauf hin, dass es sich um die Amplitude an der linken Seite der Schicht handelt. Bei Amplituden ohne Strich ist die rechte Seite der Schicht gemeint. Dies ist relevant, da sich beim Durchlaufen der Schicht i , die Amplitude ändert (siehe Gleichung 8.24). Die Transmissions-Matrix $D_{i-1,i}$ kann durch die Fresnel-Koeffizienten an dieser Grenzfläche bestimmt werden zu:

$$D_{i-1,i} = \frac{1}{t_{i-1,i}} \begin{pmatrix} 1 & r_{i-1,i} \\ r_{i-1,i} & 1 \end{pmatrix} . \quad (8.21)$$

Da im Transfermatrix-Formalismus auch die Absorption der Schichten eine Rolle spielt, muss zusätzlich die Ausbreitung in den verschiedenen Medien berücksichtigt werden. Dazu wird eine Ausbreitungs-Matrix P_i (von engl. "propagation matrix") für eine elektromagnetische Welle im Medium i eingeführt:

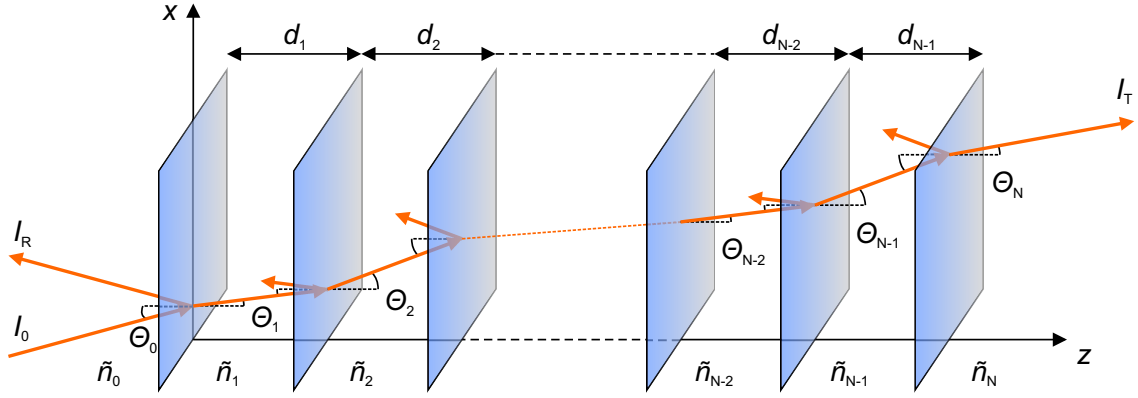


Abbildung 8.3: Darstellung eines komplexen Schichtaufbaus zur Veranschaulichung der Berechnungen im Transfer-Matrix-Formalismus. Aus der Intensität der einfallenden Welle I_0 kann durch Berücksichtigung der Brechungsindizes \tilde{n}_i und Einfallswinkel Θ_i die Intensität der reflektierten und der transmittierten Welle berechnet werden. Voraussetzung ist die Isotropie der Medien in z -Richtung, sowie das Vorhandensein halbumendlicher Medien $(0, N)$ an den beiden Seiten des Schichtstapels.

$$P_i = \begin{pmatrix} \exp(i\Phi_i) & 0 \\ 0 & \exp(-i\Phi_i) \end{pmatrix}. \quad (8.22)$$

Φ_i ist dabei als

$$\Phi_i = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n}_i d_i \cos(\Theta_i) \quad (8.23)$$

definiert. $\tilde{n}_i = n_i + i\kappa_i$ beschreibt den komplexen Brechungsindex, d_i die Dicke und Θ_i den Ausbreitungswinkel im Medium i . Der komplexe Teil des Brechungsindexes ist dabei für die Absorption im Medium verantwortlich. Der Zusammenhang zwischen den Amplituden auf der linken und rechten Seite von Medium i wird geschrieben als:

$$\begin{pmatrix} A_i \\ B_i \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} A_i' \\ B_i' \end{pmatrix}. \quad (8.24)$$

In einem Schichtstapel kommt es aufgrund der Vielzahl an Medienübergängen zu mehrfacher Reflexion. Eine Transfer-Matrix M für das gesamte System muss deshalb alle Transmissions-Matrizen der Grenzflächen sowie alle Ausbreitungs-Matrizen beinhal-

ten:

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = \left(\prod_{i=1}^{N-1} D_{i-1,i} P_i \right) D_{N-1,N} . \quad (8.25)$$

Die Transfer-Matrix stellt dabei eine Relation zwischen den Amplituden der elektrischen Felder der auf den Schichtstapel aus den halbusendlichen Medien einfallenden Wellen (A_0 und B_N) und der reflektierten Wellen (A_N und B_0) her:

$$\begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} . \quad (8.26)$$

Fällt auf den Schichtstapel Licht nur aus der Richtung von Medium 0 ein, was bedeutet, dass $B_N = 0$ ist, handelt es sich bei B_0 um einen rein reflektierten Anteil und bei A_N um einen rein transmittierten Anteil von A_0 . Daraus ergibt sich der Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizient für den gesamten Schichtstapel zu:

$$r = \frac{B_0}{A_0} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (8.27)$$

und

$$t = \frac{A_N}{A_0} = \frac{1}{M_{11}} . \quad (8.28)$$

Wird Medium 0 als nicht absorbierend angenommen, d.h. $\tilde{n}_0 = n_0$ ist reell, kann die Reflexion $R(\lambda, \Theta_0)$ des gesamten Schichtstapels als Quadrat des Reflexionskoeffizienten geschrieben werden:

$$R(\lambda, \Theta_0) = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 . \quad (8.29)$$

Sind zusätzlich \tilde{n}_N , Θ_0 und Θ_N reell, ergibt sich die Transmission $T(\lambda, \Theta_0)$:

$$T(\lambda, \Theta_0) = \frac{n_N \cos(\Theta_N)}{n_0 \cos(\Theta_0)} |t|^2 = \frac{n_N \cos(\Theta_N)}{n_0 \cos(\Theta_0)} \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2 . \quad (8.30)$$

Aus der Energieerhaltung folgt des Weiteren die Absorption des Gesamtsystems zu:

$$A(\lambda, \Theta_0) = 1 - R(\lambda, \Theta_0) - T(\lambda, \Theta_0) . \quad (8.31)$$

8.2 Propagierende Oberflächenplasmonen an glatten Grenzflächen

8.2.1 Dispersionsrelation

Die Herleitung der Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen geschieht nach dem Vorbild von Sambles et al.¹⁹⁰ und Frischeisen.¹⁸⁷ Ausführliche und weitere Ausführungen finden sich zudem in Maier¹⁹¹ und Raether.¹⁷⁹

Grundlegend für die Herleitung der Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen ist eine glatte Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum (Medium 1) und einem Metall (Medium 2), in welchem Leitungselektronen an der Oberfläche zu Dichteschwankungen angeregt werden können. Die Beschränkung auf die Grenzfläche beinhaltet, dass die entstehenden elektrischen Felder evaneszent sind und deshalb mit abnehmendem Abstand senkrecht zur Grenzfläche, in beiden Medien exponentiell abklingen. Zur weiteren Beschreibung wird die Grenzfläche als x - y -Ebene gewählt, das Metall beschreibt die positive und das Dielektrikum die negative z -Richtung. Das Dielektrikum soll dabei transparent sein, das bedeutet, dass die relative Permittivität ϵ_1 eine positive reelle Zahl ist. Für das Metall gilt, dass die relative Permittivität ϵ_2 einen größeren reellen negativen Wert annimmt. Dies gilt jedoch nur für Frequenzen kleiner als die Plasmafrequenz, oberhalb verliert das Medium seine metallischen Eigenschaften.

Komplexe Werte für die relativen Permittivitäten, wie sie in realen Materialien vorkommen sind zur Vereinfachung an dieser Stelle vernachlässigt. Im Allgemeinen führt der imaginäre Anteil zu einer Dämpfung der Anregung. Die beiden Medien werden zudem als isotrop und unmagnetisch angenommen.

Bei p-polarisierten elektromagnetischen Wellen liegt der Vektor des elektrischen Feldes in der x - z -Ebene, d.h. in der Einfallsebene, während das magnetische Feld nur eine y -Komponente besitzt. Zudem muss die Oberflächenwelle die Wellengleichung für beide Medien erfüllen. Mit dem Wellenvektor $k_{x1} = k_{x2} \equiv k_x$, was aus dem Snell'schen Gesetz hervorgeht und für einen Medienübergang in z -Richtung gültig ist, ergibt sich für eine Wellenausbreitung in x -Richtung:

$$\vec{E}_1 = \begin{pmatrix} E_{x1} \\ 0 \\ E_{z1} \end{pmatrix} \exp(i(k_x x + k_{z1} z - \omega t)) , \quad (8.32)$$

$$\vec{H}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{y1} \\ 0 \end{pmatrix} \exp(i(k_x x + k_{z1} z - \omega t)) , \quad (8.33)$$

$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} E_{x2} \\ 0 \\ E_{z2} \end{pmatrix} \exp(i(k_x x + k_{z2} z - \omega t)) , \quad (8.34)$$

$$\vec{H}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ H_{y2} \\ 0 \end{pmatrix} \exp(i(k_x x + k_{z2} z - \omega t)) . \quad (8.35)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, t die Zeit, k_{zj} die z -Komponente des Wellenvektors, \vec{E}_j und H_j das elektrische bzw. magnetische Feld der Welle in Medium $j = 1, 2$. Unter Anwendung der Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$ ergibt sich:

$$E_{z1} = -E_{x1} \frac{k_x}{k_{z1}} , \quad (8.36)$$

$$E_{z2} = -E_{x2} \frac{k_x}{k_{z2}} . \quad (8.37)$$

Um eine Relation zwischen dem elektrischen und magnetischen Feld herzustellen, wird die Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu \delta \vec{H} / \delta t$ mit der Permeabilität $\mu = \mu_0$ verwendet. Daraus ergibt sich ein Zusammenhang zwischen den Feldkomponenten, den Permittivitäten und der z -Komponente des Wellenvektors:

$$H_{y1} = \omega E_{x1} \frac{\epsilon_1 \epsilon_0}{k_{z1}} , \quad (8.38)$$

$$H_{y2} = \omega E_{x2} \frac{\epsilon_2 \epsilon_0}{k_{z2}} . \quad (8.39)$$

Unter Verwendung der Randbedingungen bei $z = 0$, welche besagen, dass die Tangential-Komponenten von \vec{E} und \vec{H} kontinuierlich sind und somit $H_{y1} = H_{y2}$ und $E_{x1} = E_{x2}$, ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen den relativen Permittivitäten und den

z -Komponenten des Wellenvektors:

$$\frac{\epsilon_1}{k_{z1}} = \frac{\epsilon_2}{k_{z2}} . \quad (8.40)$$

Für evaneszente Felder, welche in beiden Medien exponentiell abklingen, ergibt sich die Forderung, dass $ik_{z1} > 0$ und $ik_{z2} < 0$ im negativen bzw. positiven z -Halbraum ist. Mit dem geometrischen Zusammenhang:

$$k_x^2 + k_{zj}^2 = \epsilon_j k^2 , \quad (8.41)$$

ergeben sich folgende Gleichungen für k_{zj} , wobei $k = \omega/c$ den Wellenvektor im Vakuum mit der Lichtgeschwindigkeit c darstellt:

$$k_{z1} = -i\sqrt{k_x^2 - \epsilon_1 k^2}, \quad \text{unter Voraussetzung } k_x^2 > \epsilon_1 k^2 , \quad (8.42)$$

$$k_{z2} = i\sqrt{k_x^2 - \epsilon_2 k^2}, \quad \text{unter Voraussetzung } k_x^2 > \epsilon_2 k^2 . \quad (8.43)$$

Folglich sind beide k_z -Werte imaginär und unterschiedlichen Vorzeichens, d. h. auch ϵ_1 und ϵ_2 besitzen unterschiedliche Vorzeichen. Dies ist für eine Grenzfläche zwischen einem Dielektrikum ($\epsilon_1 > 0$) und einem Metall ($\epsilon_2 < 0$) erfüllt. Aus den Gleichungen 8.40, 8.42 und 8.43 wird zudem ersichtlich, dass das evaneszente elektrische Feld im Metall deutlich schneller abklingt, als im Dielektrikum, da $|\epsilon_2| \gg |\epsilon_1|$. Eine plasmonische Oberflächenwelle und der Abfall der elektrischen Felder in beiden Medien ist in Abbildung 8.4 dargestellt.

Setzt man die Gleichungen 8.42 und 8.43 in Gleichung 8.40 ein, ergibt sich die Relation zwischen k_x und den relativen Permittivitäten zu:

$$k_x = k \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} . \quad (8.44)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es sich bei den relativen Permittivitäten und k um abhängige Größen von der Kreisfrequenz ω handelt. Zudem beschreibt Gleichung 8.44 nur den Fall von halbumendlichen Medien und hat für dünne Schichten, so wie sie in organischen Solarzellen verwendet werden, nur eingeschränkte Gültigkeit. Darauf wird

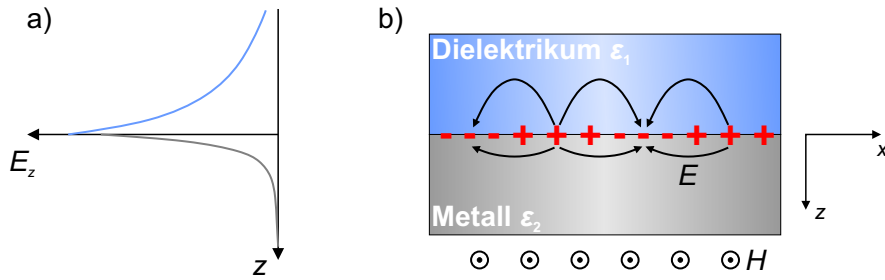


Abbildung 8.4: a) Exponentiell abklingende evaneszente elektrische Felder in den beiden Medien mit Ursprung an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall. b) Schematische Darstellung des in x -Richtung propagierenden Oberflächenplasmons an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall.¹⁸⁷

im nächsten Unterkapitel eingegangen.

Weiter folgt aus Gleichung 8.44 unter der Voraussetzung, dass es sich um eine propagierende Welle handelt, dass k_x reell sein muss und damit für ein negatives ϵ_2 , $|\epsilon_2| > \epsilon_1$ gilt. Damit sind die Maxwell-Gleichungen und die Randbedingungen für eine Oberflächenwelle an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall erfüllt.

Aus der Annahme, dass beide relativen Permittivitäten rein reell sind und $|\epsilon_2| > \epsilon_1$ gilt, ergibt sich eine Oberflächenwelle, die einen rein reellen Wellenvektor k_x in x -Richtung aufweist, welcher größer ist als der maximale Wert im Dielektrikum $\sqrt{\epsilon_1}k$ und somit eine direkte Anregung durch Licht an einer glatten Grenzfläche unmöglich macht (siehe Abbildung 8.5 a). Für große Werte von k_x oder $\epsilon_2 \rightarrow -\epsilon_1$ läuft ω gegen den Wert der Oberflächenplasmon-Frequenz ω_{SPP} des Metalls:

$$\omega_{\text{SPP}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_1}}, \quad (8.45)$$

mit der Plasmafrequenz ω_p . Für Gold liegt die Plasmafrequenz im sichtbaren Bereich, wodurch das starke Abknicken im gezeigten Bereich in Abbildung 8.5 a erklärt wird. Der metallische Charakter geht oberhalb der Plasmafrequenz verloren und führt neben Transparenz und dem daraus entstehenden typischen gelblichen Glanz von Gold zu einem verbotenen Bereich für Oberflächenplasmonen.

Ein weiteres Resultat der rein reellen relativen Permittivitäten und k_x sind die deltaförmige Oberflächenplasmon-Resonanz und eine unendliche Propagationslänge. Jedoch ergibt sich in realen Metallen durch Stöße der Elektronen eine Dämpfung der Schwingung. Diese Dissipation bewirkt einen imaginären Anteil an ϵ_2 , ϵ_{2i} . Daraus ergibt sich für k_x mit $\epsilon_2 = \epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i}$:

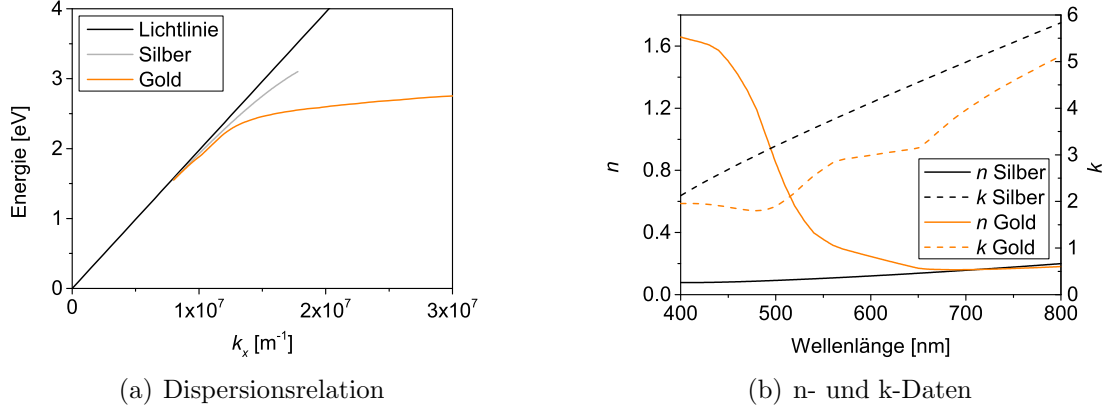


Abbildung 8.5: a) Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen Luft und Silber bzw. Gold berechnet nach Gleichung 8.44 und den optischen Konstanten aus Teil b) der Abbildung. Die schwarze Linie beschreibt die Lichtlinie für Lichteinfall parallel zur Metalloberfläche.

$$k_x = k \sqrt{\frac{\epsilon_1(\epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i})}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i}}}, \quad (8.46)$$

was für $k_x = k_{xr} + ik_{xi}$, $|k_{xi}| \ll k_{xr}$ und $|\epsilon_{2r}| \gg \epsilon_1 \wedge \epsilon_{2i}$ zu:

$$k_{xr} \sim \sqrt{\epsilon_1} k \left(1 - \frac{\epsilon_1}{2\epsilon_{2r}} \right) \quad (8.47)$$

und

$$k_{xi} = \frac{1}{2} k \frac{\epsilon_{2i} \epsilon_1^{\frac{3}{2}}}{\epsilon_{2r}^2}. \quad (8.48)$$

führt. Deshalb kommt es zu einer Verschiebung des Wellenvektors um Δk_{xr} im Vergleich zum berechneten k_x' aus Gleichung 8.44:

$$\Delta k_{xr} = k_{xr} - k_x' \simeq -\frac{1}{2} k \frac{\epsilon_1^{\frac{3}{2}}}{\epsilon_{2r}}. \quad (8.49)$$

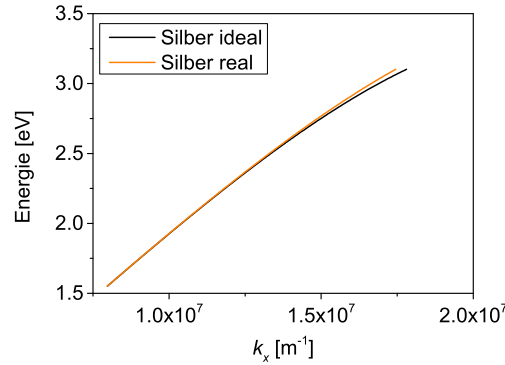


Abbildung 8.6: Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen Luft und Silber berechnet nach Gleichung 8.44 und 8.47 für ideales bzw. reales Silber. Eine Abweichung zum idealen Fall nimmt mit steigendem k_x zu.

Ein Vergleich zwischen Plasmonen an einer Silber/Luft Grenzfläche für den idealen und realen Fall sind in Abbildung 8.6 dargestellt. Dabei ist klar zu erkennen, dass erst für höhere k_x -Werte eine Abweichung vom idealen Verhalten auftritt.

8.2.2 Prismen-Kopplung

Da wie im Kapitel zuvor erwähnt, keine direkte Kopplung von Licht an Oberflächenplasmonen an glatten Grenzflächen möglich ist, entwickelte Otto 1968 eine Methode dies zu realisieren.¹⁹² Dazu wird ein Prisma wie in Abbildung 8.7 a mit einem Abstand von wenigen 10 nm oberhalb eines Metalls angebracht. Ein aus Luft kommender auf das Prisma senkrecht einfallender Lichtstrahl mit Wellenvektor k wird im Prisma auf den Wert $k' = kn_{\text{Glas}}$ gestreckt. Dabei ist n_{Glas} der Brechungsindex von Glas. Da der Lichtstrahl senkrecht auf die gekrümmte Seite des Prismas einfällt gibt es in diesem Bezugssystem keine x -Komponente im Wellenvektor. Aus Sicht des eingezeichneten Bezugssystems wird k_x jedoch ebenfalls zu $k_x' = k_x n_{\text{Glas}}$ gestreckt und kann somit für Einfallswinkel größer als der Totalreflexionswinkel zwischen Glas und Luft Werte einnehmen, die den maximal möglichen Wert in Luft überschreiten (siehe Abbildung 8.8 a). Kommt es nun an der Grenzfläche Glas/Luft zur Totalreflexion, kann das evaneszente Feld des Lichts in den Luftspalt zwischen Prisma und Metall eindringen und bei geeigneter Wahl der Spaltbreite bis an die Oberfläche des Metalls reichen. Mit den gestreckten k_x' -Werten können so an der Grenzfläche Metall/Luft Plasmonen angeregt werden. Wird der reflektierte Lichtstrahl detektiert, ist an der Winkelposition, an der das Oberflächenplasmon angeregt wird, ein Einbruch in der Reflexion zu erkennen (ATR, engl. "attenuated total reflection"¹⁷⁹ oder FTR, engl. "frustrated total reflection"¹⁹²). Der Winkel Θ und k_x' hängen dabei durch folgende Relation zusammen:

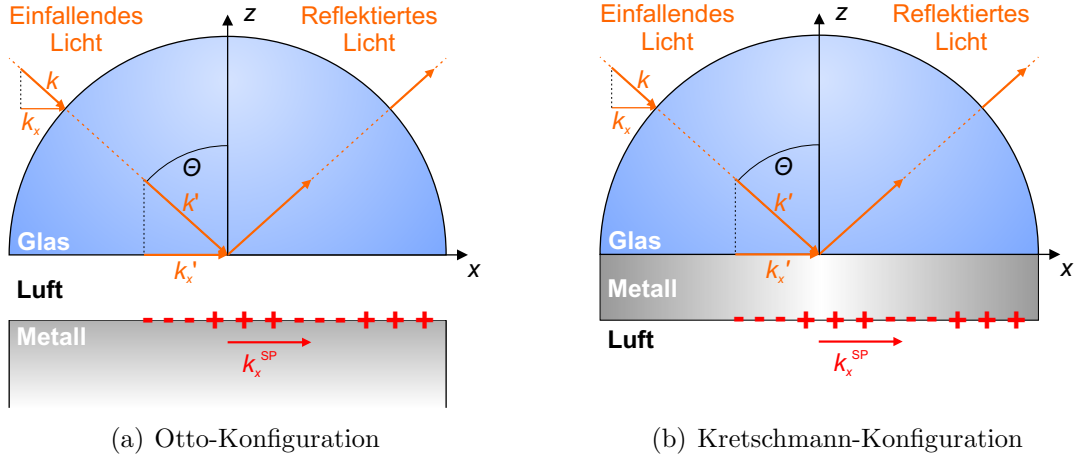


Abbildung 8.7: a) Otto- und b) Kretschmann-Konfiguration mit Halbzylinderprismen zur Anregung von Oberflächenplasmonen an glatten Metall/Dielektrikum Grenzflächen.

$$k_x' = n_{\text{Glas}} k_x = n_{\text{Glas}} \sin(\Theta) k = n_{\text{Glas}} \sin(\Theta) \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (8.50)$$

wobei Θ den Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Einfallswinkel und λ die Wellenlänge des Lichts im Vakuum bzw. in Luft beschreibt. Wegen der geringen Abweichung, wird der Brechungsindex von Luft mit dem von Vakuum im Zuge dieser Arbeit gleichgesetzt. Der Winkel Θ , bei dem es zur Kopplung zwischen Licht und Oberflächenplasmon kommt, lässt sich mit Hilfe von Gleichung 8.46 und 8.50 schreiben als:

$$\Theta = \arcsin \left(\frac{1}{n_{\text{Glas}}} \sqrt{\frac{\epsilon_1(\epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i})}{\epsilon_1 + \epsilon_{2r} + i\epsilon_{2i}}} \right). \quad (8.51)$$

Eine schematische Darstellung der Lichtlinien im Medium Glas und Luft sowie die dazugehörigen Oberflächenplasmon-Dispersionsrelationen sind in Abbildung 8.8 a dargestellt. Zu erkennen ist, dass durch Variation des Einfallswinkels Θ Schnittpunkte zwischen dem Ast der Lichtlinie (Glas) und der Dispersionsrelation des Metall/Luft Oberflächenplasmons entstehen, an denen die Energie-Impuls-Erhaltung erfüllt ist und somit Licht an das Oberflächenplasmon koppeln kann. Die Anregung des Oberflächenplasmons ist anhand simulierter Daten (Glas/Luft/Silber) der Reflexion in Abhängigkeit des Einfallswinkels bei variabler Luftspaltbreite in Abbildung 8.8 b dargestellt. Zu erkennen ist, dass eine starke Abhängigkeit zwischen Anregungsintensität und Luftspaltbreite besteht. Dies kann zum einen auf die endliche Reichweite des evaneszenten Feldes von Licht und die

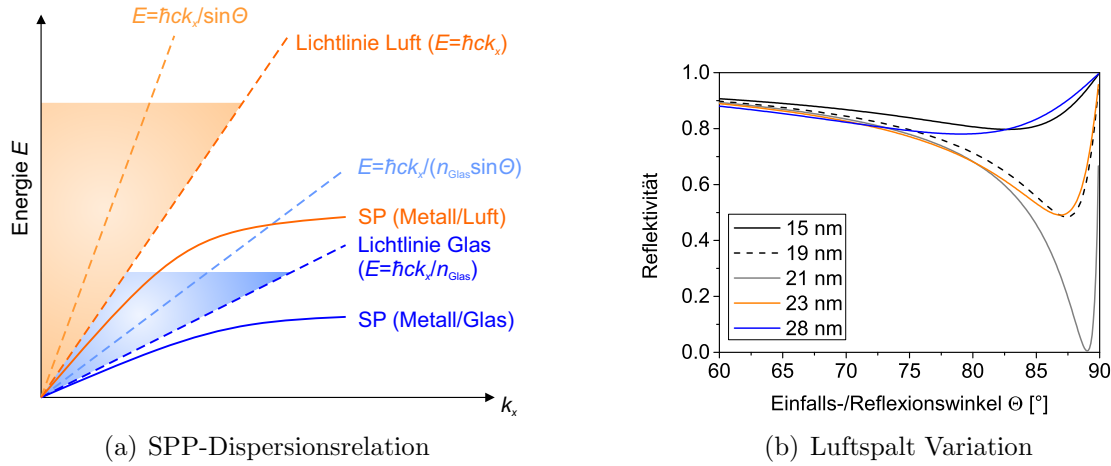


Abbildung 8.8: a) Schematische Darstellung der Dispersionsrelation von Licht in Luft und Glas bei verschiedenen Einfallswinkeln und von Oberflächenplasmonen an einer Metall/Luft bzw. Metall/Glas Grenzfläche. b) Simulation der winkelabhängigen Reflexion in der Otto-Konfiguration mit halbumendlichem Silber und variabler Luftspaltbreite ($n_{\text{Luft}} = 1,0$) bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm aus Richtung des halbumendlichen Glashalbraums/Halbzyylinderprismas ($n_{\text{Glas}} = 1,5$). Die Simulationen wurden mit dem Programm RSim von Markus Leitz durchgeführt.¹⁸⁵

Ausbildung eines effektiven Brechungsindex der dünnen Luftschicht mit dem darüber liegenden Glas zurückgeführt werden, was auch zu einer Verschiebung der Winkelposition der Resonanz führt. Zudem entsteht aufgrund der Wechsel der Brechungsindizes eine optische Kavität im Luftspalt, welcher je nach Breite zu destruktiver bzw. konstruktiver Interferenz des einfallenden und des durch strahlenden Zerfall des Oberflächenplasmons entstehenden elektrischen Feldes führt (Strahlungs-Dämpfung Γ_{rad} , engl. "radiation damping"). Des Weiteren kommt es durch Energie-Absorption des Metalls zu einer internen Dämpfung Γ_i , welche proportional zu ϵ_{2i} ist. Die Ausprägung der Resonanz ergibt sich somit aus der Stärke des einfallenden elektrischen Feldes und der Gesamtdämpfung des Systems.¹⁹² Neben den Vorteilen wie der Möglichkeit dicke Schichten zu untersuchen, stellt sich das Problem mit der Luftspaltbreite jedoch in der Handhabung als deutlicher Nachteil der Otto-Konfiguration heraus.

Aus diesem Grund ist die Kretschmann-Konfiguration^{193,194} in der Forschung weiter verbreitet und wird auch in dieser Arbeit ausschließlich verwendet (siehe Abbildung 8.7 b). In dieser Konfiguration wird üblicherweise ein Substrat aus dem gleichen Material wie das Prisma mit einem Index-Matching-Gel auf dem selbigen befestigt und ein Spalt, wie er in der Otto-Konfiguration essentiell ist, verhindert. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf der Seite des Substrats, welches in den Halbraum mit Luft gerichtet ist. Zu beachten ist, dass dabei nur mit dünnen Schichten gearbeitet werden kann. Vor allem muss die metallische Schicht so dünn sein, dass das evaneszente Feld des einfallenden Lichts die Metallschicht durchdringen kann, um an ihrer Rückseite, der Grenzfläche zur Luft, ein Oberflächenplasmon anregen zu können. Eine Simulation für verschiedene Di-

cken von Metallfilmen findet sich in Abbildung 8.9 a. Dabei ist zu erkennen, dass für dünne Schichten die Oberflächenplasmon-Resonanz zu größeren Winkeln schiebt. Der Grund findet sich auch in dieser Konfiguration in der Anwesenheit des Prismas, was dazu führt, dass bei geringer Metallschichtdicke das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons Metall/Luft bis in das Prisma reicht und somit ein effektiver Brechungsindex entsteht. Die Effizienz der Kopplung begründet sich auch in der Kretschmann-Konfiguration durch die Dämpfung durch strahlende Zerfälle des Oberflächenplasmons und Energieabgabe an das Metall. Die maximale Ausprägung der Resonanz, was gleich bedeutend mit einem Abklingen der Reflexion auf 0 ist, erreicht das System für $\Gamma_i = \Gamma_{\text{rad}}$.¹⁷⁹ Mit Überschreiten von 120 nm Silber-Schichtdicke ist der Abfall des evaneszenten Feldes des einfallenden Lichts so groß, dass keine Anregung des Oberflächenplasmons mehr möglich ist.

Eine Variation des Brechungsindex auf der Luft-Seite in der Kretschmann-Konfiguration (siehe Abbildung 8.9 b) führt für steigende Werte zu einer Verschiebung der Resonanz zu höheren Winkeln und kann durch das Aufbringen einer dünnen Deckschicht mit definierter Dicke und Brechungsindex erreicht werden (siehe 8.9 c). Dabei kann das evaneszente Feld des einfallenden Lichts die Deckschicht für kleine Schichtdicken durchdringen und das darüber liegende Medium (Luft) erreichen. Für das Oberflächenplasmon ist somit nicht nur der Brechungsindex der Deckschicht relevant, sondern auch deren Schichtdicke und der Brechungsindex von Luft. Der daraus resultierende effektive Brechungsindex befindet sich deshalb zwischen dem von Luft und dem des Mediums der Deckschicht und führt unter der Voraussetzung $n_{\text{Deckschicht}} > n_{\text{Luft}}$ zu einer Verschiebung der Resonanz zu größeren Winkeln. Überschreitet der effektive Brechungsindex den des Prismas, kann aus Gründen der Energie-Impuls-Erhaltung kein Oberflächenplasmon mehr angeregt werden. Ein qualitativer Verlauf des effektiven Brechungsindex ist in Abbildung 8.9 d) dargestellt.

Die vorangegangenen Erkenntnisse lassen sich i. A. auch auf die inverse Kretschmann-Konfiguration übertragen. Sie wird in den folgenden Kapiteln zur Auskopplung von Licht aus Oberflächenplasmonen genutzt. Dabei werden die Oberflächenplasmonen zuvor mit Hilfe von Nahfeld-Kopplung angeregt, wodurch keine destruktive Interferenz entsteht und Oberflächenplasmonen strahlend zerfallen können.

8.2.3 Nahfeld-Kopplung

Bei der Nahfeld-Kopplung kann Energie eines angeregten Moleküls (strahlender Dipol) zur Anregung eines Oberflächenplasmons in seiner direkten Nähe führen. Dabei muss sich das angeregte Molekül innerhalb des evaneszenten Feldes des Oberflächenplasmons befinden. Ein Energieübertrag ist möglich, da der Anregungszustand des Moleküls nicht auf kleine Wellenvektoren beschränkt ist.¹⁹⁵ Die Effizienz der Energieübertragung ist dabei stark vom Abstand und der Ausrichtung des Dipols zur Metall/Dielektrikum Grenzfläche d_{em} abhängig (siehe Abbildung 8.11 a). Der Unterschied zwischen zwei identischen Schichtaufbauten mit $d_{\text{em}} = 20$ nm (Abbildung 8.10 a) und $d_{\text{em}} = 90$ nm (Abbildung 8.10 b) kann durch Simulation im Leistungsdissipationsspektrum dargestellt werden. Für die Simulation wurde das Programm BOOST verwendet. Die Schichtdicke von Silber be-

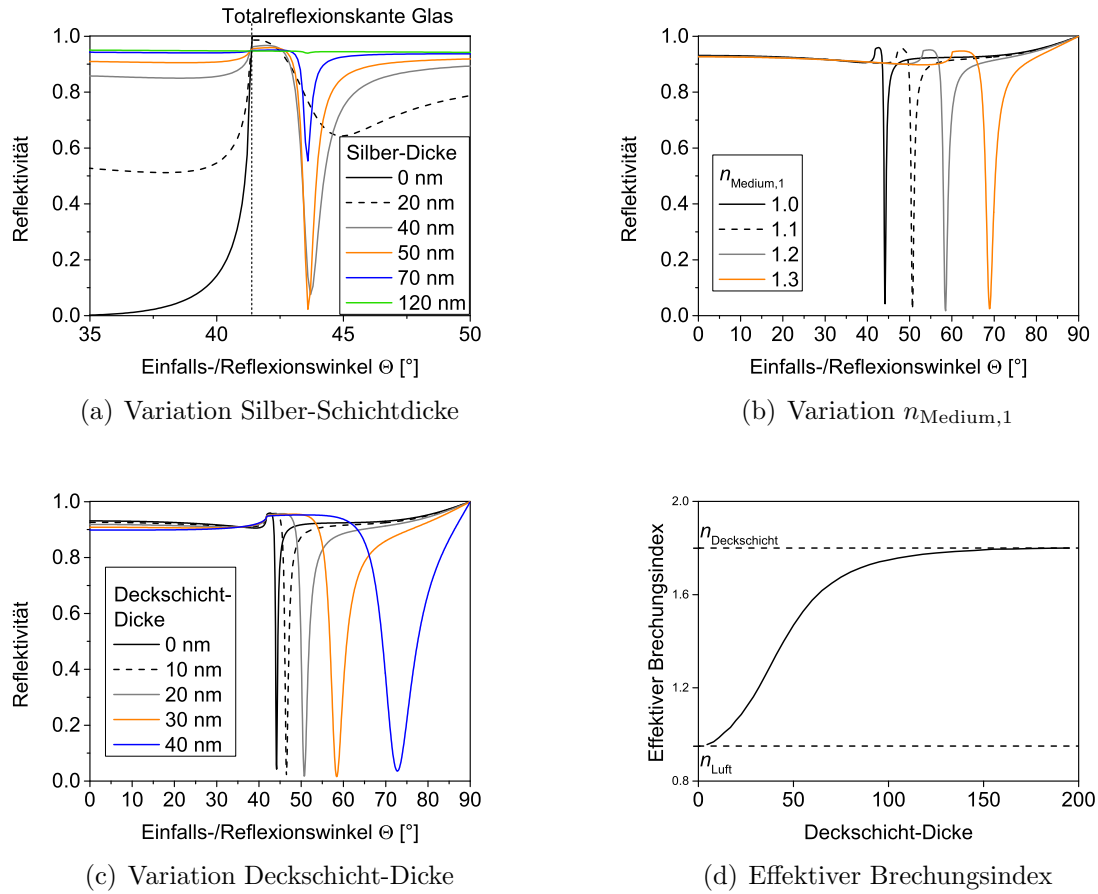


Abbildung 8.9: Simulation der winkelabhängigen Reflexion in der Kretschmann-Konfiguration für verschiedene Silber-Schichtdicken a), verschiedene Brechungsindizes des Mediums 1 b) und verschiedene Deckschicht-Dicken ($n_{\text{Deckschicht}} = 1,8$) c) mit halbumendlichem Lufthalraum ($n_{\text{Luft}} = 1,0$) über Silber bzw. Deckschicht bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm aus Richtung des halbumendlichen Glashalbraums/Halbzylinderprismas ($n_{\text{Glas}} = 1,5$). d) zeigt den Verlauf des effektiven Brechungsindex bei Variation der Deckschicht-Dicke wie in c). Die Simulationen wurden mit dem Programm RSim von Markus Leitz durchgeführt.¹⁸⁵

trägt 150 nm und die der Organik 300 nm. Die verwendeten n - und k -Daten von Silber sind in Abbildung 8.5 b) aufgetragen. Für die Organik wurde ein idealisiertes Dielektrikum mit konstantem $n = 1,8$ und $k = 0,01$ verwendet.

Zudem ist der Simulation eine isotrope Verteilung der Dipolorientierung und ein konstantes Emissionsspektrum zugrunde gelegt. In Abbildung 8.10 a) sind vier Bereiche durch drei Grenzlinien voneinander abgetrennt. Diese entsprechen den vier Dissipationskanälen, wie sie in einem solchen Aufbau auftreten können und beschreiben die direkte Emission an Luft (1.), die Substratmoden (2.), Wellenleitermoden (3.) und das Oberflächenplasmon (4.). In den zwei simulierten Leistungsdissipationsspektren kommt es zur Kopplung an alle 4 Dissipationskanäle. Es ist dabei zu erkennen, dass die Energiekopplung an das

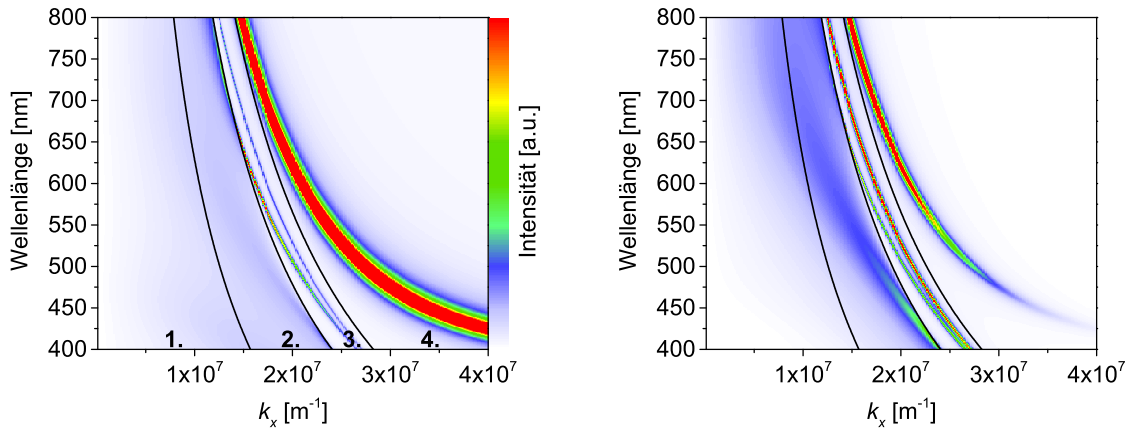
(a) Leistungsdissipationsspektrum $d_{\text{em}} = 20 \text{ nm}$ (b) Leistungsdissipationsspektrum $d_{\text{em}} = 90 \text{ nm}$

Abbildung 8.10: Falschfarbendarstellung simulierter Leistungsdissipationsspektren eines Schichtaufbaus wie in Abbildung 8.11 a mit $d_{\text{em}} = 20 \text{ nm}$ a) bzw. $d_{\text{em}} = 90 \text{ nm}$ b). Die Silberschichtdicke beträgt 150 nm , wobei die n - und k -Daten aus Abbildung 8.5 b verwendet wurden. Für die Organik wurde ein idealisiertes isotropes Material mit $n = 1,8$ und $k = 0,01$ für den gesamten Wellenlängenbereich gewählt, wobei die Schichtdicke 300 nm beträgt. Das zugrunde liegende Emissionsspektrum ist konstant. Neben den Leistungsdissipationsspektren sind zudem drei Grenzen eingezeichnet, welche vier verschiedene Dissipationskanäle abgrenzen a). Dabei handelt es sich um die Auskopplung an Luft (1.), Substratmoden (2.), Wellenleitermoden (3.) und das Oberflächenplasmon (4.). Die Simulationen wurden mit dem Programm BOOST durchgeführt. Die Intensitätsskala ist aus Gründen der Vergleichbarkeit in beiden Teilabbildungen identisch.

Oberflächenplasmon im Fall des geringeren Abstands deutlich stärker ausgeprägt ist. Des Weiteren sind zwei Wellenleiteräste zu erkennen.

Werden alle Parameter bis auf die Schichtdicke der Organik gleich belassen, kommen mit steigender Schichtdicke der Organik weitere Wellenleiteräste hinzu. Der erste zu beobachtende Wellenleiterast ist s-polarisiert und wird mit TE_0 bezeichnet, danach kommt ein p-polarisierter Ast mit der Bezeichnung TM_0 . Es folgen TE_1 , TM_1 usw. Des Weiteren ist im Bereich der Substratmoden ein Ast zu erkennen, welcher unter Zuhilfenahme eines Prismas an Luft ausgekoppelt werden kann.

Es spielt jedoch nicht nur der Abstand des emittierenden Dipols sondern auch dessen Orientierung zur Metall/Dielektrikum Grenzfläche eine Rolle für das Leistungsdissipationsspektrum. Dazu ist in den Abbildungen 8.11 b, 8.11 c und 8.11 d der Anteil der x -, y - bzw. z -orientierten Dipole am gesamten Leistungsdissipationsspektrum in Abbildung 8.10 b dargestellt. Zu erkennen ist, dass Dipole mit x -Orientierung leicht an das Oberflächenplasmon koppeln, y -orientierte Dipole dagegen nicht. Die stärkste Kopplung kommt bei z -Orientierung der Dipole zustande, wobei diese ihre Energie nahezu vollständig an das Oberflächenplasmon übertragen. Für die x - bzw. y -orientierten Dipole ergibt sich zudem eine Kopplung an jeweils einen Wellenleiterast. Dabei koppelt der x -orientierte

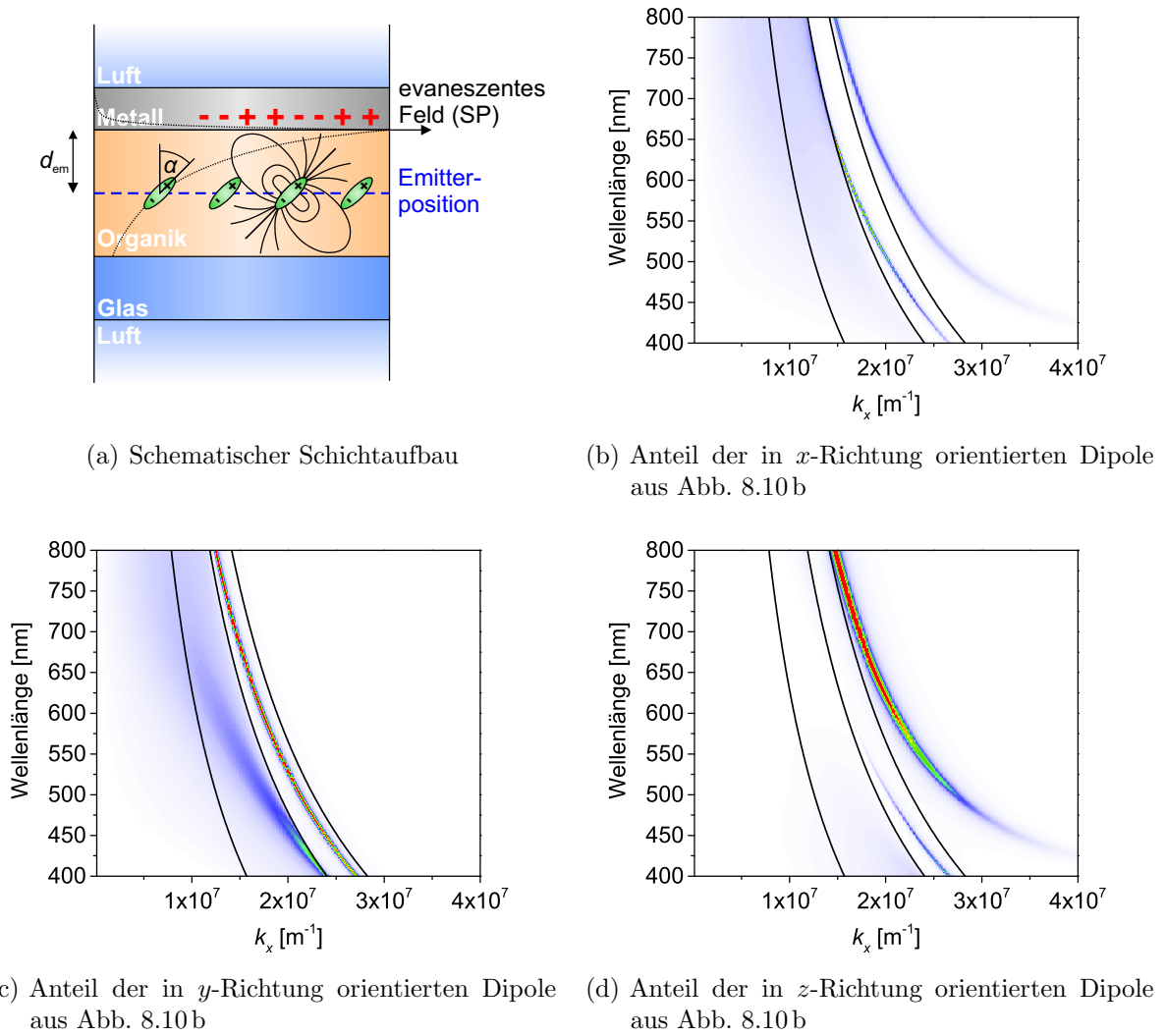
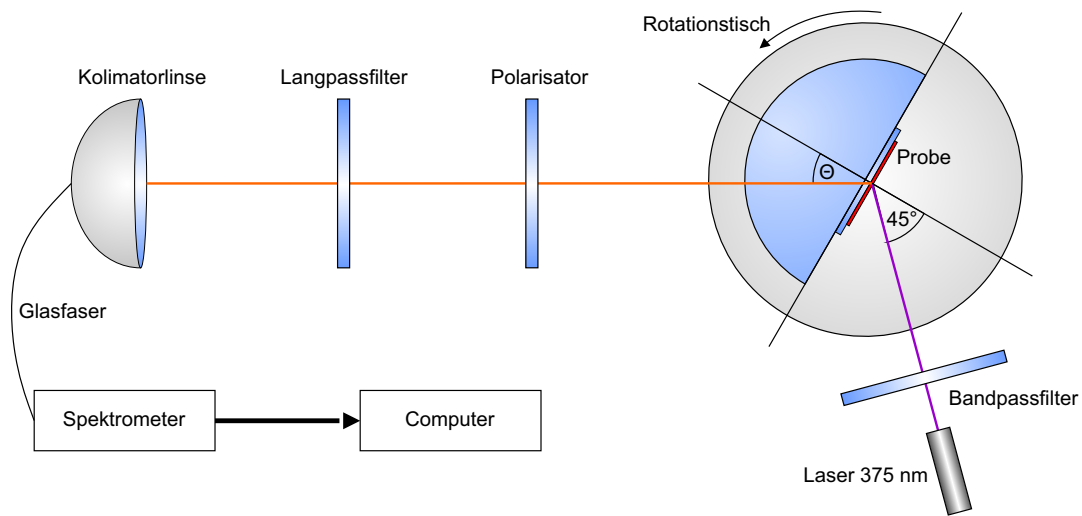
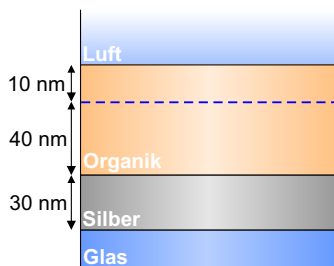


Abbildung 8.11: Schematische Darstellung des simulierten Schichtaufbaus mit Andeutung einer möglichen Dipolorientierung der Emittormoleküle a). b), c) und d) zeigen den Anteil der in x -, y - bzw. z -Richtung orientierten Dipole des Leistungsdissipationsspektrums in Abbildung 8.10 b. In x -Richtung orientierte Dipole zeigen im Vergleich zu in y -Richtung orientierten Dipolen eine leichte Kopplung an Plasmonen. z -orientierte Dipole koppeln fast ausschließlich an Plasmonen. Die Simulationen wurden mit dem Programm BOOST durchgeführt.

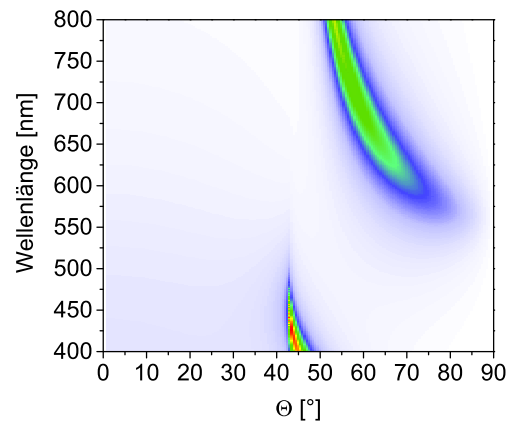
Dipol an den p-polarisierten (TM_0) und der y -orientierte Dipol an den s-polarisierten (TE_0) Wellenleiterast.

x - und y -orientierte Dipole koppeln zusätzlich an Substratmoden (hier deutlich in der y -Orientierung zu erkennen) und emittieren einen Teil der Energie direkt an Luft. Diese beiden Dissipationskanäle sind für die z -orientierten Dipole unzugänglich.

Um die Energiekopplung zu messen, wurde ein inverser Kretschmann-Aufbau (siehe Abbildung 8.12 a) verwendet, bei dem ein organischer Leuchtstoff (Dielektrikum) mit

(a) inverse Kretschmann-Konfiguration $d_{\text{em}} = 20 \text{ nm}$ 

(b) Schichtstapel zur Oberflächenplasmonauskopplung



(c) Leistungsdissipationsspektrum zu (b)

Abbildung 8.12: a) Aufbau der inversen Kretschmann-Konfiguration zum Nachweis von Oberflächenplasmonen. b) Geeigneter Schichtstapel zur Messung von Oberflächenplasmonen im möglichen Messbereich von $0 - 90^\circ$. Die Organik ist ein idealisiertes isotropes Dielektrikum mit $n = 1,8$ und $k = 0,01$. c) das zu b) gehörende simulierte Leistungsdissipationsspektrum mit zugrunde liegendem konstanten Emissionsspektrum.

einem Laser angeregt wird und die angeregten Moleküle an die Dissipationskanäle koppeln. Üblich ist dabei eine Darstellung gegenüber dem Winkel statt k_x , da der Winkel eine direkte Messgröße ist. Gemessen werden können dabei nur die Moden, welche einen effektiven Brechungsindex unterhalb dem des Substrats haben. Für Glas bedeutet das $n < 1,5$. Um den Einfluss der Organik-Schichtdicke zu überprüfen, bietet sich daher ein Schichtaufbau, wie in Abbildung 8.12 b an. Die dazugehörige Simulation findet sich in Abbildung 8.12 c. Der Schichtstapel in Abbildung 8.11 a würde lediglich zu einer Anre-

gung des Oberflächenplasmons an der Metall/Luft Grenzfläche führen und bliebe von der Organik-Schichtdicke unbeeinflusst.

Der Energieübertrag ist bei der Nahfeld-Kopplung nicht auf eine Richtung beschränkt, sondern kann auch dazu führen, dass angeregte Oberflächenplasmonen in ihrer nahen Umgebung Moleküle anregen. In Kapitel 8.2.4 wird der experimentelle Nachweis dazu erläutert.

8.2.4 Experimenteller Nachweis von Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen

Oberflächenplasmonen an der Silber/DIP Grenzfläche

Der Einfluss von Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen wird zunächst an vereinfachten Schichtstapeln überprüft, um anschließend in der eigentlichen Solarzelle nachgewiesen zu werden. Besonders wird auf den Aspekt der Orientierung des Übergangsdipolmoments nahe der plasmonisch aktiven Grenzfläche eingegangen, wobei eine senkrechte Orientierung die Kopplung zwischen Oberflächenplasmon und Übergangsdipolmoment begünstigen sollte (siehe Abbildung 8.11). Dazu werden im folgenden zwei Donor-Materialien verwendet, welche sich in der Orientierung der Moleküle in dünnen Schichten unterscheiden, wobei in beiden Fällen das Übergangsdipolmoment entlang der langen Achse des Moleküls liegt. DIP weist dabei eine nahezu senkrechte Orientierung auf dem Substrat auf (Verkipfungswinkel 17° ⁶⁸), wogegen DBP eine Vorzugsrichtung parallel zum Substrat besitzt.⁷⁸ Eine detaillierte Beschreibung der Materialien findet sich im Kapitel 3.

Ein Großteil der Experimente in diesem Unterkapitel sind im Zuge der Betreuung der Masterarbeit von Michael Mayr entstanden, auf die für weitere und detailliertere Ergebnisse aus den Messungen verwiesen sein soll.¹⁹⁶

Zunächst soll die Existenz von Oberflächenplasmonen an einer Metall/Organik (hier: Silber/DIP) Grenzfläche nachgewiesen werden, wobei der Einfluss der Silber-Schichtdicke und der DIP-Schichtdicke überprüft wird (siehe Abbildung 8.14 a).

Das Oberflächenplasmon wurde mit Hilfe der inversen Kretschmann-Konfiguration (siehe Abbildung 8.12 a) nachgewiesen. Dabei dient DIP als Leuchtmittel, welches durch Nahfeld-Kopplung Oberflächenplasmonen anregt. Der Einfluss der Variation der DIP-Schichtdicke (20, 40 und 60 nm) auf den Verlauf der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons ist in Abbildung 8.13 dargestellt. Die Silber-Schichtdicke beträgt dabei in allen Proben 35 nm. Neben den experimentellen Daten sind zum Vergleich zusätzlich Simulationen an den jeweiligen Schichtstapeln mit dem Programm BOOST erstellt worden, welche den experimentellen Verlauf sehr gut wiedergeben. Kleinere Abweichungen in der Simulation sind möglichen geringen Schwankungen in den Schichtdicken, dem Emissionsspektrum von DIP sowie den zugrunde liegenden n- und k-Daten geschuldet. Zudem wurde die Emissionszone in der Simulation in das Zentrum der DIP-Schicht gelegt. In der Realität ergibt sich aufgrund der Absorption von DIP ein exponentieller Abfall der Lichtintensität, welche wegen der schwachen Absorption von DIP und der

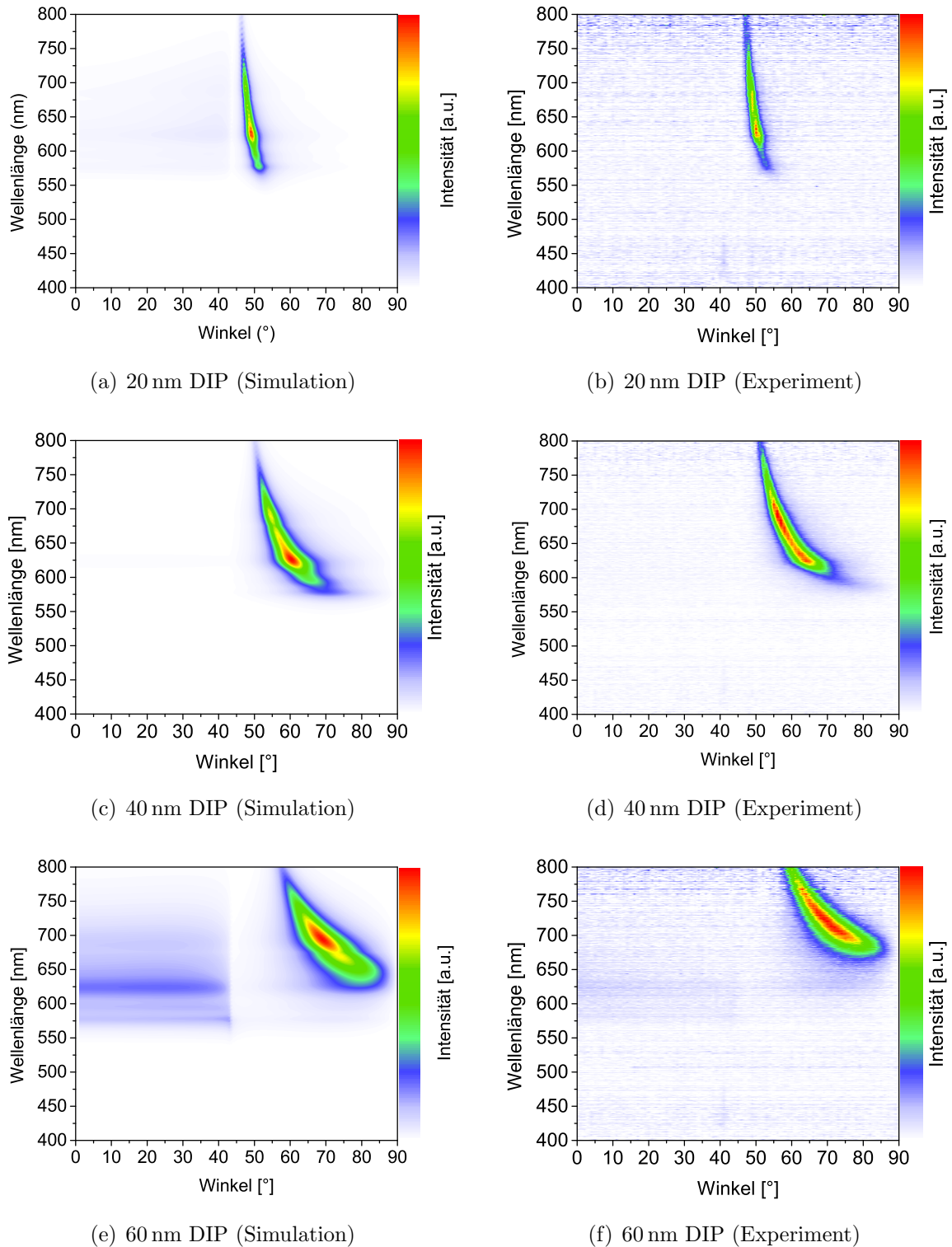


Abbildung 8.13: Simulation und experimentelle Daten zur Variation der DIP-Schichtdicke in einem Schichtaufbau wie in Abbildung 8.14 a mit 35 nm Silber. Bei zunehmender DIP-Schichtdicke schiebt die Dispersionsrelation aufgrund des erhöhten effektiven Brechungsindex zu größeren Winkeln.

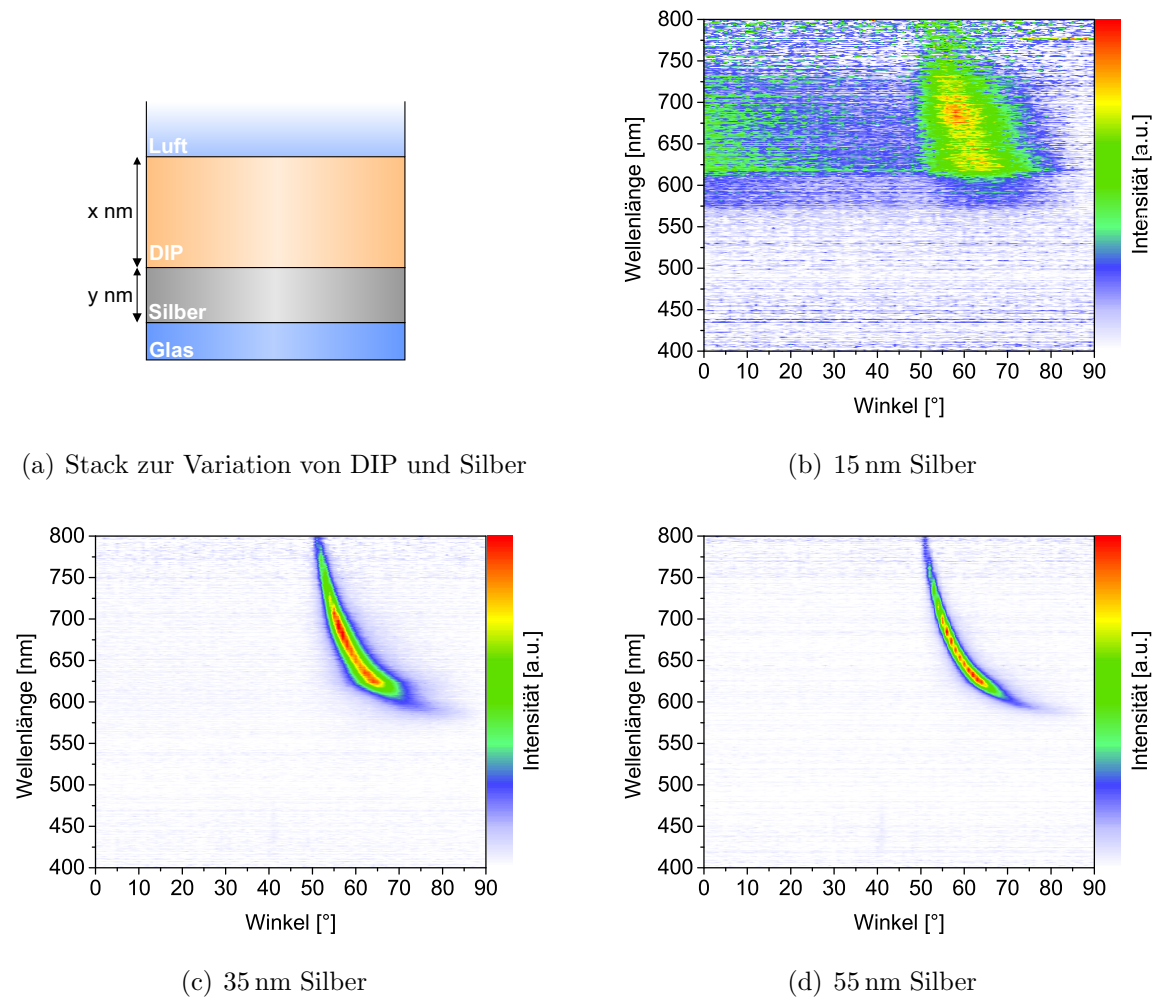


Abbildung 8.14: a) Schicht-Aufbau zum Nachweis von Oberflächenplasmonen an einer Silber/DIP Grenzfläche. Dazu ist die Untersuchung des Einflusses der DIP-Schichtdicke experimentell und durch Simulation in Abbildung 8.13 dargestellt. Eine Variation der Silber-Schichtdicke und dessen Einfluss auf die Dispersionsrelation ist in b), c) und d) aufgetragen.

geringen Schichtdicke als konstant angenommen werden kann. Außerdem ändern sich im Fall des stark kristallinen und damit anisotropen DIP die n - und k -Daten mit dem Winkel (Doppelbrechung), was in der Simulation auch nicht berücksichtigt wird. Dennoch ist eindeutig der Trend der Dispersionsrelation zu höheren Winkeln, speziell für kleinere Wellenlängen, für steigende DIP-Schichtdicken zu erkennen. Dies liegt am erhöhten effektiven Brechungsindex und steht im Einklang zur Theorie^{179,186} (siehe auch Abbildung 8.9 c).

Der Einfluss der Silber-Schichtdicke ist in Abbildung 8.14 an einem Schichtaufbau mit 40 nm DIP und 15, 35 und 55 nm Silber dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Dispersionsrelation für steigende Silber-Schichtdicke schärfer wird. Zudem nimmt die Intensität

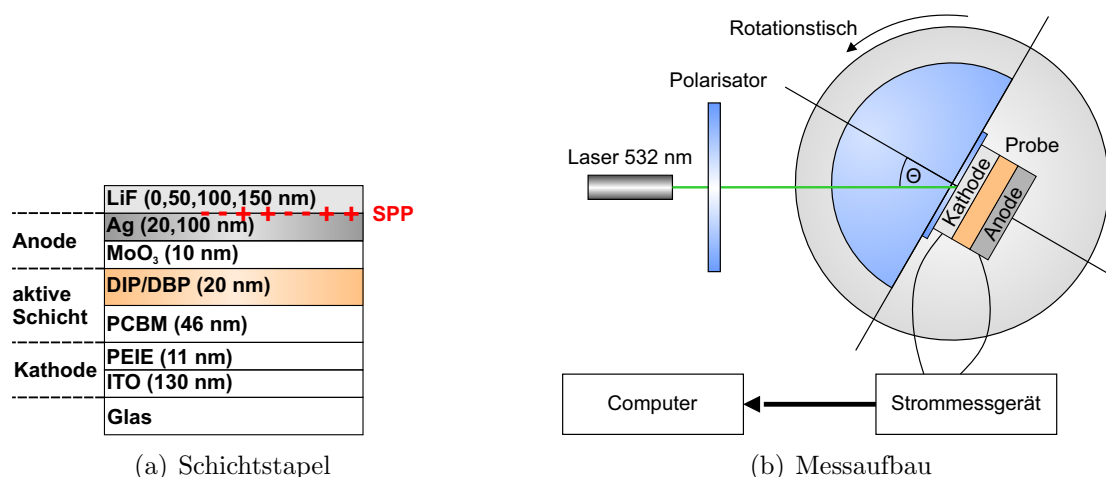


Abbildung 8.15: a) Solarzellen-Aufbau und b) Messaufbau zur Überprüfung des Einflusses von Oberflächenplasmonen in planaren semi-transparenten organischen Donor/Akzeptor-Solarzellen. Der Einfluss der Molekülorientierung wurde anhand der Verwendung von DIP (senkrecht zum Substrat) und DBP (parallel zum Substrat) überprüft.

der Emission zu und erreicht bei ca. 50 nm ein Maximum. Dies liegt an den konkurrierenden Effekten der internen Dämpfung durch Silber und der Strahlungs-Dämpfung (siehe Kapitel 8.2.2), welche zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes an der Silber/DIP Grenzfläche führt.^{197, 198} Im Fall der Probe mit 15 nm Silber-Schichtdicke ist neben dem schwach ausgeprägten Oberflächenplasmon Emission bei kleineren Winkeln detektierbar. Hierbei handelt es sich um direkte Emission und Substrat-Moden, welche durch das Prisma ausgekoppelt werden. Dies konnte mit Hilfe einer s-polarisierten Messung bestätigt werden.¹⁹⁶

Oberflächenplasmonen in Solarzellen

Nachdem die Oberflächenplasmonen an Silber/DIP Grenzflächen nachgewiesen werden konnten und der Einfluss der DIP-, sowie der Silber-Schichtdicke gezeigt wurde, kann nun der Einfluss von Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen überprüft werden. Dazu wurde eine Reihe von Proben untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf der Molekülorientierung liegt. Um den Unterschied experimentell zu verifizieren, wurde im einen Fall DIP und im anderen Fall DBP als Donor in der Solarzelle verwendet. Dabei stehen die DIP Moleküle nahezu senkrecht auf dem Substrat (somit auch die Übergangsdipolmomente),⁶⁸ wohingegen sie bei DBP mehrheitlich liegen.⁷⁸ Der Schichtaufbau der Solarzellen ist in Abbildung 8.15 a dargestellt. In diesem Schichtstapel wird das Oberflächenplasmon durch das einfallende Licht und nicht durch Nahfeldkopplung an der Rückseite der Solarzelle angeregt, d.h. an der Grenzfläche Silber/Luft bzw. Silber/LiF. LiF wurde verwendet, um den effektiven Brechungsindex des Oberflächenplasmons zu

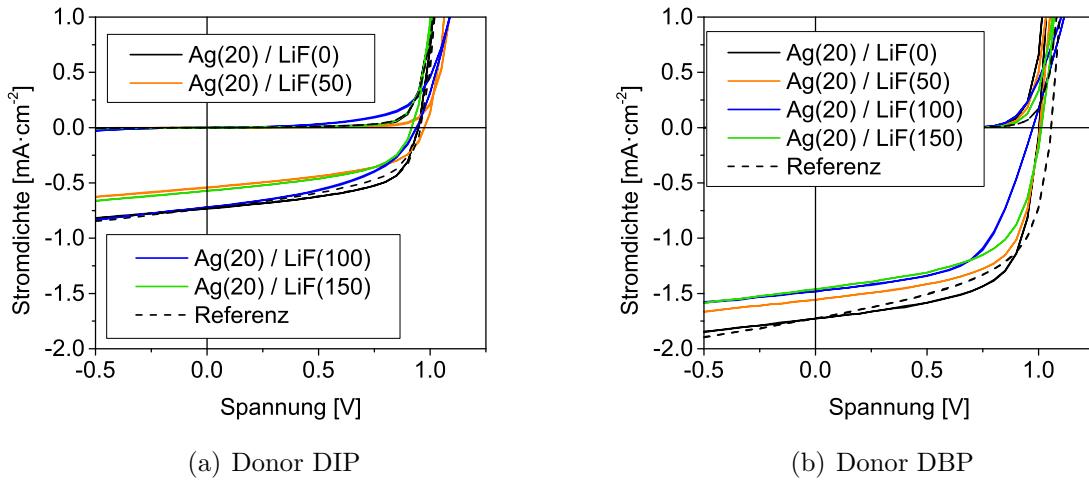


Abbildung 8.16: j - V -Kennlinien der semi-transparenten Solarzellen zum Nachweis der Koppelung von Oberflächenplasmonen an Exzitonen. a) Solarzellen mit DIP als Donor (nahezu senkrechte Molekül-Orientierung zum Substrat) und b) mit DBP als Donor (vorwiegend parallele Molekül-Orientierung zum Substrat).

variieren und dessen Existenz an dieser Grenzfläche zu veranschaulichen.

Die j - V -Kennlinien zu den Solarzellen unter direkter Beleuchtung (AM1.5g) sind in Abbildung 8.16 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sie sehr geringe Ströme aufweisen. Dies liegt vor allem an der Kavität, welche durch die Schichtdicke des Donors nicht optimal genutzt wird. Für den Nachweis der Oberflächenplasmonen in der Solarzelle ist es jedoch wichtig, die Donor-Schicht möglichst dünn zu halten, damit durch das Oberflächenplasmon erzeugte Exzitonen noch bis zum Donor/Akzeptor-Übergang diffundieren können und somit zum Kurzschlussstrom beitragen. Solarzellen mit DBP weisen einen höheren Kurzschlussstrom auf, welcher durch den weit größeren Absorptionskoeffizienten bedingt ist. Jedoch sind auch in diesem Fall die Ströme weit niedriger, als sie bei einer optimalen Ausnutzung der Kavität sein könnten (siehe Kapitel 9). Des Weiteren sind die Unterschiede in den Strömen zwischen den Solarzellen verschiedener LiF-Schichtdicke auf die Inhomogenität der Lichtquelle zurückzuführen, da wegen häufig auftretender Kurzschlüsse in den Pixeln der Proben nicht immer der gleiche Pixel und somit nicht die gleiche Position im Lichtkegel zum Vergleich herangezogen werden konnte. Da für die späteren winkelabhängigen Messungen zum Einfluss des Oberflächenplasmons auf die Solarzelle jedoch die Absolutströme keine Rolle spielen, wurde an dieser Stelle auf eine weitere Optimierung der Zellarchitektur verzichtet. Als Referenz wurde in beiden Fällen (DIP und DBP) eine Solarzelle hergestellt, welche eine 100 nm dicke Silberschicht besitzt, wodurch die Anregung des Oberflächenplasmons ausgeschlossen ist.

Um den Einfluss des Oberflächenplasmons auf die Solarzelle zu prüfen, muss eine geeignete Messgröße gefunden werden, die eine Veränderung der Exzitonen-Anzahl widerspiegelt. Dazu bietet sich im einfachsten Fall der Photostrom an (Messaufbau siehe

Abbildung 8.15 b), welcher über einen großen Winkelbereich gemessen und mit einer Referenz verglichen wird. Um eine scharfe Anregung des Oberflächenplasmons zu erreichen, wird ein Laser zur Beleuchtung der Solarzelle verwendet und die Reflektivität sowie der Photostrom in der Kretschmann-Konfiguration winkelabhängig gemessen. Um eine eindeutige Zuweisung möglich zu machen, wird außerdem der s- und p-polarisierte Anteil separat betrachtet.

Die folgenden Messungen zeigen die winkelabhängige Reflektivität und den winkelabhängigen Photostrom der oben aufgeführten Proben bei einer Laserwellenlänge von 532 nm (siehe Abbildung 8.17 und 8.18), bei der sowohl DIP, als auch DBP absorbieren (siehe Abbildung 3.3). Vergleichbare Messungen wurden bereits an Einschicht-Solarzellen mit Kupfer-Phthalocyanin von Hayashi et al.¹⁹⁹ und Kume et al.²⁰⁰ gezeigt.

Die Reflektivitäten wurden auf das Signal der Photodiode unter direktem Einfall des Lasers normiert. Im Fall des winkelabhängigen Kurzschlussstroms dient der Wert bei senkrechtem Einfall auf die Solarzelle als Normierung. Zum Vergleich sind für DIP enthaltende Solarzellen zusätzlich mit RSim simulierte Reflektivitäten aufgetragen, welche den qualitativen Verlauf gut wiedergeben. Abweichungen von der Simulation in der Position der Oberflächenplasmon-Resonanz können durch ungenaue LiF-Schichtdicken erklärt werden. Raue Grenzflächen und damit verbundene Streuung und Schwankungen in der Laserintensität haben Auswirkungen auf die Höhe der Reflektivität. Des Weiteren sind größere Abweichungen ab einem Winkel von ca. 75° auf den stark streifenden Einfall zurückzuführen, wobei der Laserspot durch das Prisma stark aufweitet und von einer Punktform zu einer Ellipse übergeht, die über den Solarzellen-Pixel hinaus reicht. Die Referenzproben zeigen in der Reflektivität wie erwartet keine Oberflächenplasmonen-Resonanz und folgen unterhalb der kritischen 75°-Grenze einem relativ konstanten Verlauf. Die Proben mit 20 nm Silber-Kathode weisen einen nahezu konstanten Verlauf bis zum Totalreflexionswinkel von Glas bei ca. 43° auf und steigen anschließend bis zu einem Wert, der in etwa dem der Referenz entspricht. Der danach eintretende Abfall in der p-polarisierten Messung ist durch die Anregung des Oberflächenplasmons zu erklären und kann auf Grund der Polarisationsrichtung des Oberflächenplasmons nicht in der s-polarisierten Messung beobachtet werden. Zudem ist eine Verschiebung der Oberflächenplasmon-Resonanz mit steigender LiF-Schichtdicke zu höheren Winkeln zu beobachten, was aus dem erhöhten effektiven Brechungsindex an der Silber/Luft- bzw. Silber/LiF-Grenzfläche resultiert. Damit ist auch klar ersichtlich, dass die Anregung des Oberflächenplasmons nicht durch Nahfeld-Kopplung an der Silber/Organik-Grenzfläche stattfindet. Für eine LiF-Schichtdicke von 150 nm tritt in der s-polarisierten Messung zudem ein starker Anstieg mit einem anschließenden Abfall kurz oberhalb der Totalreflexionskante von Glas auf, welcher aufgrund der Polarisierung nicht von einem Oberflächenplasmon stammen kann. Dieser Abfall wird durch die erste Wellenleitermode in LiF verursacht.

Nun soll der winkelabhängige Kurzschlussstrom der Solarzellen betrachtet werden. Dabei ist qualitativ zwischen den beiden Typen (DIP und DBP) zu unterscheiden. Im Fall der p-polarisierten Messung der DIP enthaltenden Solarzellen ist zunächst in allen Proben, mit Ausnahme der Probe mit 150 nm LiF, ein Anstieg des Kurzschlussstroms zu

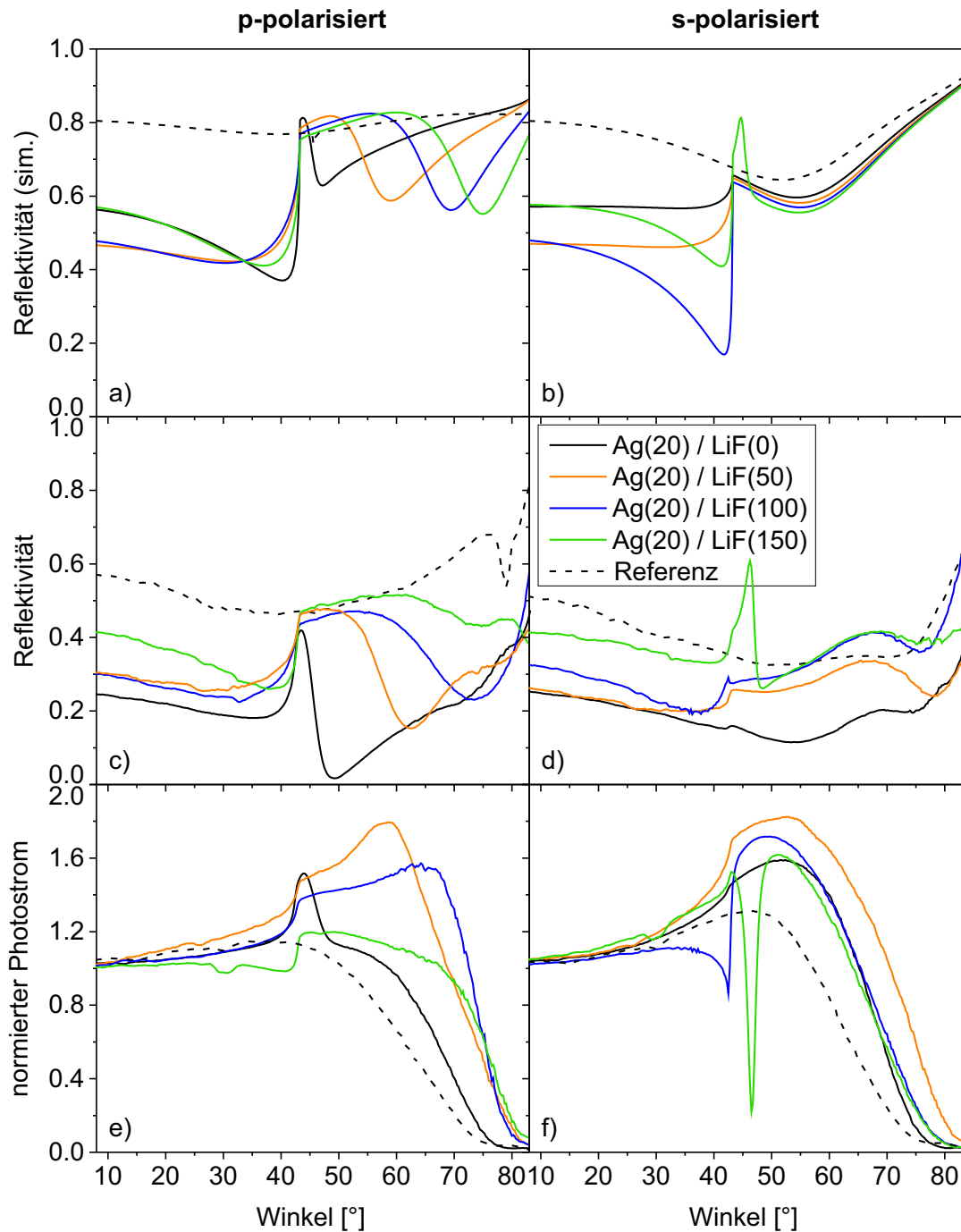


Abbildung 8.17: Winkelabhängige Messungen und Simulationen der semi-transparenten Solarzellen mit DIP als Donor-Material. a) und b) zeigen die p- bzw. s-polarisierte simulierte Reflektivität, c) und d) die gemessene Reflektivität und e) und f) den normierten Photostrom.

erkennen. Dies kann auf die Orientierung der DIP Moleküle (Übergangsdipolmomente) senkrecht zum Substrat mit einer Verkipfung von 17° zurückgeführt werden, welche beim

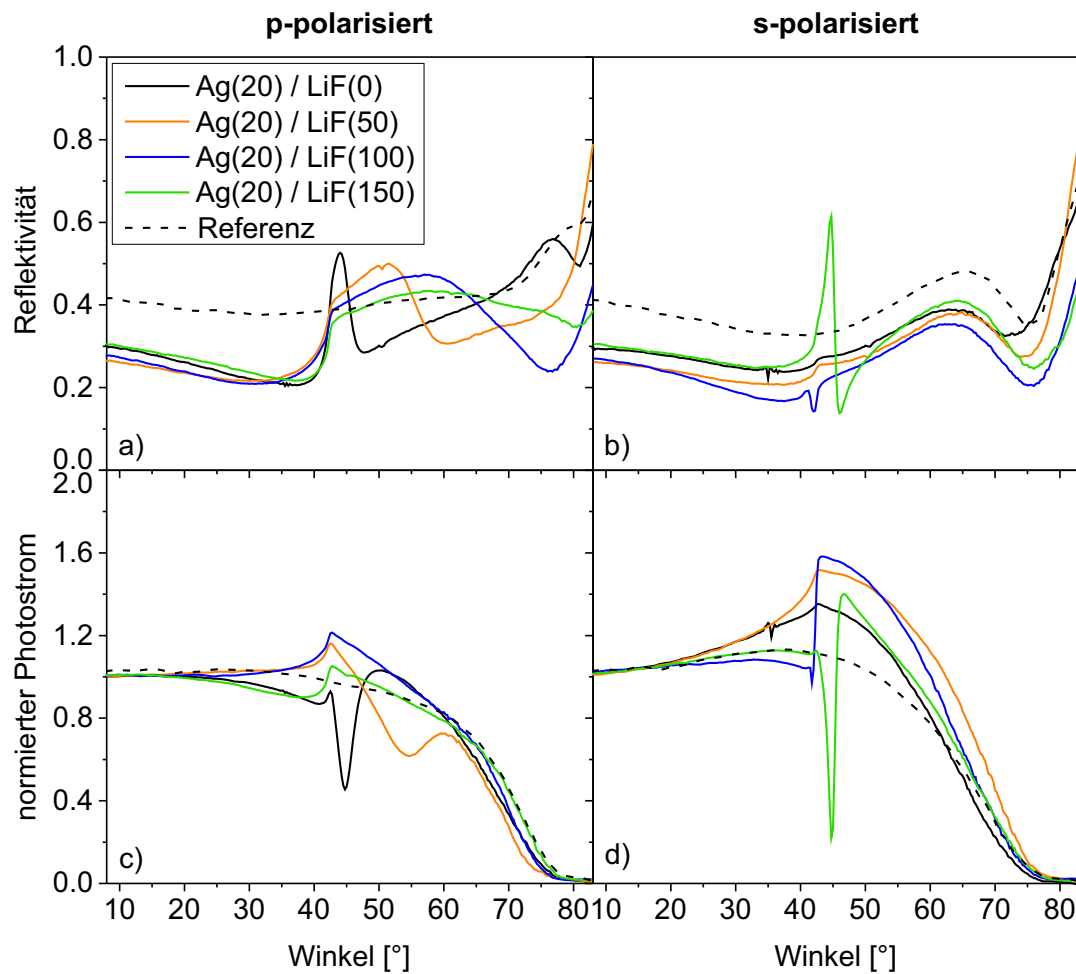


Abbildung 8.18: Winkelabhängige Messungen der semi-transparenten Solarzellen mit DBP als Donor-Material. a) und b) zeigen die p- bzw. s-polarisierte gemessene Reflektivität und c) und d) den normierten Photostrom.

Einfall unter höheren Winkeln stärker absorbieren. Grundsätzlich ist jedoch ein abnehmender Kurzschlussstrom zu höheren Winkeln zu beobachten. Dies liegt, wie schon bei der Reflektivität erwähnt, am aufweitenden Laserstrahl, welcher den Solarzellen-Pixel nicht mehr vollständig bedeckt.

Auch die Totalreflexionskante von Glas ist deutlich in den Messungen wiederzuerkennen. Ab dieser Kante kommt es zu einer völligen Unterdrückung der Transmission des Bauteils. Somit steht ein zusätzlicher reflektierter Anteil des Lichts für die Absorption zur Verfügung. Im weiteren Winkelverlauf sind in den verschiedenen Proben, mit Ausnahme der Referenz und der 150 nm LiF Probe, zusätzliche Anstiege in der Absorption bei unterschiedlichen Winkeln zu beobachten. Vergleicht man deren Position mit der Oberflächenplasmon-Resonanz in der Reflektivität der Probe, ist zu erkennen, dass der Peak im Photostrom immer leicht zu kleineren Winkeln verschoben ist. Woher diese Verschiebung kommt wird, später anhand einer Simulation gezeigt. Im Fall der Probe

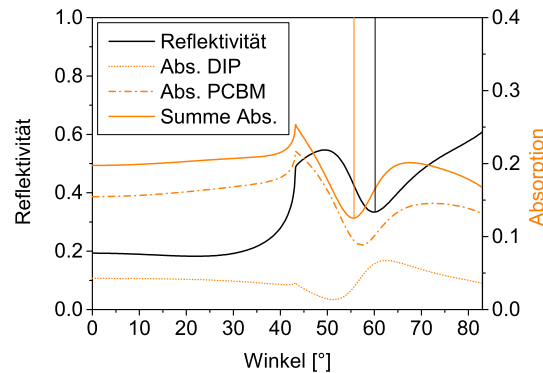


Abbildung 8.19: Simulation von Reflektivität und Absorption in DIP und PCBM zum Nachweis des Winkelversatzes in einem Schichtaufbau entsprechend der Probe mit DIP als Donor, 20 nm Silber-Kathode mit 50 nm LiF-Schicht.

ohne LiF-Schicht überlagern sich die Anstiege im Kurzschlussstrom, welche durch das Oberflächenplasmon und die Totalreflexionskante hervorgerufen werden. Wichtig festzuhalten ist an dieser Stelle, dass das Oberflächenplasmon den Kurzschlussstrom in einer Solarzelle mit DIP, welches nahezu senkrecht zur Oberfläche orientierte Übergangsdipolmomente aufweist, erhöhen kann. Damit ist auch die Kopplung des Oberflächenplasmons an Exzitonen nachgewiesen. Der Übertrag von Energie von Oberflächenplasmon zu Exziton kann demnach in beide Richtungen stattfinden.

Der Effekt der Totalreflexionskante ist auch in der s-polarisierten Messung wiederzufinden. Bei dem Winkel der einsetzenden Wellenleitung in der LiF-Schicht kommt es zu einem starken und sehr scharfen Einbruch im Kurzschlussstrom. Licht, welches an die Wellenleitermode koppelt, scheint für die Absorption der aktiven Schichten verloren zu gehen und kann nicht zurück an die Exzitonen der Absorber koppeln. Wellenleitung sollte daher in allen Schichten vermieden werden, außer in Donor und Akzeptor, bei denen Wellenleitung sogar zu einer gewünschten Erhöhung der Absorption führen könnte.

In den Proben mit DBP als Donor-Material ist wie in den Proben mit DIP ein Anstieg an der Totalreflexionskante von Glas zu beobachten. Der relative Kurzschlussstrom-Zuwachs ist jedoch über den gesamten Winkelbereich kleiner, da die parallele Orientierung der Übergangsdipolmomente in DBP eher zu einer Abnahme der Absorption bei höheren Winkeln führt. Zudem ist in der p-polarisierten Messung ein Einbruch im Kurzschlussstrom zu erkennen, wenn die Oberflächenplasmonen-Resonanz einsetzt. Dies kann auf die schlechte Kopplung zwischen liegenden Übergangsdipolmomenten an das Oberflächenplasmon erklärt werden (siehe Abbildung 8.11 b und 8.11 c), was zu einer Reduktion der Exzitonen im Bauteil führt. Die Wellenleitermode in der s-polarisierten Messung hat den gleichen Einfluss auf den Kurzschlussstrom, wie im Fall der Proben mit DIP und führt zu einem scharfen Einbruch.

Um die Verschiebung zwischen der Oberflächenplasmon-Resonanz in der Reflektivität und dem Auftreten des Peaks im Kurzschlussstrom zu erklären, wurde der Schichtstapel

für die Probe mit DIP als Donor ohne LiF-Schicht simuliert (siehe 8.19). Dabei wurde die Absorption der einzelnen Absorber-Schichten und die Gesamtabsorption mit der Reflektivität der gesamten Probe verglichen. Die Absorptionskurven der Einzelschichten zeigen den Einbruch nicht unter dem gleichen Winkel. Dies ist auf die unterschiedlichen Brechungsindizes, sowie die Positionen in der Kavität zurückzuführen. Die Position des Absorptionseinbruchs für Donor und Akzeptor kann daher von der Position der Oberflächenplasmon-Resonanz in der Reflektivität abweichen.

Es konnte mit Hilfe der Proben gezeigt werden, dass sich die Anregung eines Oberflächenplasmons in einer geeigneten semi-transparenten Solarzelle positiv auf den Kurzschlussstrom auswirken kann, sofern die Orientierung der Übergangsdipolmomente im Absorber nahe der plasmonisch aktiven Grenzfläche eine gute Kopplung zulässt. Wie in den Lumineszenzmessungen, ist der Energieaustausch zwischen Oberflächenplasmon und Exziton für senkrechte Übergangsdipolmoment-Orientierung am stärksten. Zudem wurde gezeigt, dass sich eine Winkelverschiebung zwischen der Resonanz in der Reflektivität und dem Kurzschlussstrom ausbilden kann, was darauf beruht, dass am Kurzschlussstrom nur die Absorber beteiligt sind, wohingegen die Reflektivität am gesamten Schichtstapel gemessen wird. Dabei spielen bei der Verschiebung Brechungsindizes und Kavitätseffekte auf Donor und Akzeptor eine Rolle.

8.3 Propagierende Oberflächenplasmonen an Gitterstrukturen

Neben der Kopplung von Licht an Oberflächenplasmonen mit Hilfe eines Prismas, kann die Kopplung auch über eine periodische Gitterstruktur an der Grenzfläche verwirklicht werden. Dabei gilt auch wie im Fall des Prismas, dass die Kopplung in beide Richtungen stattfindet und somit Oberflächenplasmonen strahlend zerfallen können.^{15, 179, 201} Zu Beginn des Kapitels wird die Auswirkung von Gitterstrukturen an der Metall/Dielektrikum-Grenzfläche auf die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen erläutert. Anschließend wird die Herstellung von 2d-Gittern unter Verwendung der Nanokugel-Lithographie (wie sie von Gwinner et al. verwendet wird¹⁸³) beschrieben, welche im Zuge der Arbeit soweit verbessert wurde, dass eine sehr gute Qualität auf der Fläche der verwendeten Solarzellen-Substrate gewährleistet werden konnte. Für die Arbeit wurden Nanokugeln mit nominellen Durchmessern von 350, 500, 750 und 1000 nm verwendet. Die realen Durchmesser können jedoch stark abweichen und wurden mit Hilfe von Fourier-transformierten AFM-Aufnahmen bestimmt. Der Einfluss der Gitterstrukturen auf die Licht-Oberflächenplasmon-Kopplung wurde an vereinfachten Schichtstapeln mit Hilfe von Photolumineszenz- (PL), sowie Reflexions-Experimenten überprüft. Des Weiteren wird die Integration in eine Solarzelle beschrieben. Positive Auswirkungen auf die Solarzelle, sowie ein detaillierter Nachweis sind bisher nicht gelungen, weshalb am Ende des Kapitels eine Beschreibung weiterer wichtiger Faktoren und möglicher Schichtaufbauten aufgeführt ist, um eine Verbesserung in der Solarzelle zu erreichen.

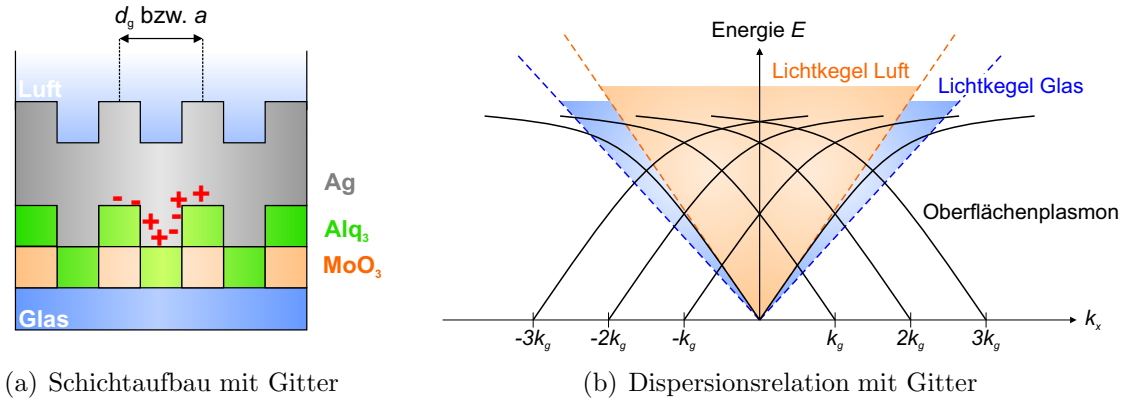


Abbildung 8.20: a) Schichtaufbau zur Beobachtung der Kopplung zwischen dem Fernfeld von Licht und Oberflächenplasmonen mit Hilfe eines Gitters. b) Durch die Anwesenheit des Gitters wird die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons um ein Vielfaches des Gittervektors k_g verschoben und liegt damit teilweise im Lichtkegel. Die Energie-Impuls-Erhaltung ist in diesem Bereich gegeben und führt zur Kopplung von Licht und Oberflächenplasmon.

8.3.1 Dispersionsrelation

An glatten Grenzflächen ist der Wellenvektor des Oberflächenplasmons k_{SPP} immer größer als die Projektion des Wellenvektors von Licht auf die Oberfläche. Somit kann aufgrund der Energie-Impuls-Erhaltung keine Kopplung zwischen Oberflächenplasmon und Licht stattfinden. Dies gilt im Speziellen für einfallendes Licht auf die Grenzfläche, sowie für Oberflächenplasmonen, welche durch Nahfeld-Kopplung angeregt wurden. Um eine Kopplung in beide Richtungen zu erreichen, kann eine periodische Strukturierung der Grenzfläche verwendet werden (siehe Abbildung 8.20 a), wobei ein Teil des Oberflächenplasmon-Impulses durch Bragg-Streuung auf das Gitter übertragen wird und zu einem gestreuten Oberflächenplasmon-Wellenvektor \vec{k}'_{SPP} führt.^{179, 202–204}

$$\vec{k}'_{\text{SPP}} = \vec{k}_{\text{SPP}} \pm m\vec{k}_g \quad , m \in \mathbb{N}^0 . \quad (8.52)$$

Dabei ist $|\vec{k}_g| = k_g = 2\pi/d_g$ der Gittervektor und d_g die Gitterperiode. Durch diese Verschiebung ist es möglich einen Teil der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons in den Lichtkegel an Luft bzw. Glas zu schieben. Im überlappenden Bereich kommt somit eine Kopplung zwischen dem Fernfeld von Licht und dem Oberflächenplasmon zustande (siehe Abbildung 8.20 b), d.h. $k_{\text{SPP}} = (2\pi/\lambda) \cdot \sin(\Theta)$, wobei λ die Wellenlänge von Licht im Vakuum und Θ den Winkel, unter dem die Kopplung stattfindet, beschreibt. Im Fall von organischen Solarzellen bedeutet dies, dass der Teil des einfallenden Lichts, der nicht direkt von Donor und Akzeptor absorbiert wird, an ein Oberflächenplasmon

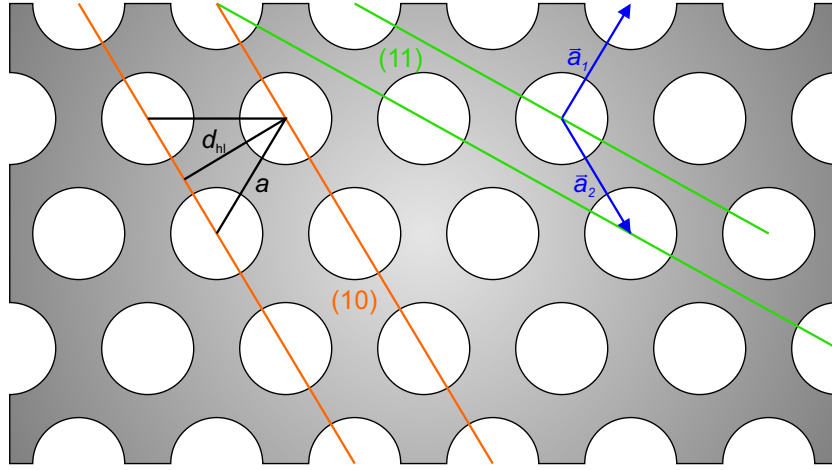


Abbildung 8.21: Hexagonales Lochgitter mit Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und dazugehörigen Netzebenen (10) und (11). Die Gitterperioden d_{hl} für verschiedene Netzebenen können über Gleichung 8.53 bestimmt werden und hängen neben den Millerindizes ausschließlich vom ursprünglichen Durchmesser der Nanokugeln a ab.

koppeln kann. Danach kann es durch Nahfeld-Kopplung zu einem Übertrag von Energie des Oberflächenplasmons an Exzitonen kommen und somit der Anteil an absorbiertem Licht, welcher zur Stromerzeugung in der Solarzelle beiträgt, gesteigert werden.

Bei der Betrachtung, dass es nur einen Gittervektor gibt, wird von einem einfachen 1d-Gitter ausgegangen. Bei der Herstellung von Gittern durch die Nanokugel-Lithografie, bei der sich die Kugeln in einer hexagonal dichten Monolage anordnen, entstehen jedoch i.A. 2d-Gitter. Um die verschiedenen Gitterperioden und Gittervektoren systematisch zu bestimmen, werden deshalb zwei Millerindizes h und l eingeführt. Der dritte Millerindex k , fällt aufgrund der fehlenden dritten Dimension des Gitters weg. Die Gitterperiode d_{hl} kann mit Hilfe der Millerindizes und der Periodizität a (a entspricht dem ursprünglichen Kugeldurchmesser) der Gitter beschrieben werden:²⁰⁵

$$d_{hl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hl + l^2)}}. \quad (8.53)$$

Daraus ergibt sich für den Gittervektor k_{hl} :

$$k_{hl} = \frac{2\pi}{d_{hl}} = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hl + l^2)}. \quad (8.54)$$

In Abbildung 8.21 sind neben zwei Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , für die $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$ gilt, zugehörige Netzebenen eingezeichnet. Zudem wird an dieser Abbildung der Ursprung der Gleichung 8.53 verdeutlicht.

8.3.2 Nanokugellithografie

Zur Herstellung der hexagonalen 2d-Gitter wurde die Nanokugellithografie verwendet. Diese Methode kann für eine Vielzahl von verschiedenen Gittertypen verwendet werden. Eine noch stärkere Variation ergibt sich für die Geometrien der Nanostrukturen, wobei der Winkel, unter dem die Materialien auf die Kugelschicht aufgedampft werden und eine mögliche Rotation bzw. Schwenken des Probenhalters eine große Rolle spielt.^{183, 206–210} Die Kugeln dienen in den meisten Fällen als Lochmaske und werden nach dem Abscheiden von unterschiedlichen Materialien entfernt.

Die Methode zur Herstellung von geordneten Monolagen der Polystyrol-Kugeln stammt aus der Gruppe von Prof. Dr. Harald Giessen (Uni Stuttgart) und wurde für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.¹⁸³ In der Masterarbeit von Björn Gallheber,²¹¹ welche im Zuge dieser Arbeit betreut wurde, konnte die Herstellung von Nanokugel-Monolagen in Bezug auf die Anzahl und Größe der verwendeten Substrate verbessert werden. Diese wird im Folgenden skizziert. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf die Masterarbeit von Björn Gallheber²¹¹ verwiesen.

Vor der Herstellung der Monolagen werden die Substrate in eine Halterung mit Aussparungen gelegt, damit die Substrate plan mit der Einlage abschließen. Dies ist wichtig für den Prozess der Kugelabscheidung auf den Substraten und schützt vor zu großen Zugkräften auf die Monolage. Die bestückte Einlage wird in eine Petrischale gelegt. Anschließend wird diese mit deionisiertem Wasser gefüllt. Über einen Schlauch, an dem ein Reservoir (Regulierung über Höhendruck) befestigt ist, wird die Kugelsuspension unterhalb der Wasseroberfläche in die Petrischale eingeführt. Die Kugelsuspension wird zuvor dementsprechend modifiziert, dass sie im Wasser aufsteigt. Dazu wird die gekaufte Kugelsuspension (Polysciences, 2, 52 %wt.) zunächst konzentriert, indem von 1 ml Suspension 850 μ l Wasser abgetrennt werden und so eine Konzentration von ca. 17 % erreicht wird. Anschließend werden den verbleibenden 150 μ l Suspension weitere 150 μ l Reinstethanol und 9,6 μ l einer Reinstethanol-Hexylamin Lösung (Volumenverhältnis 49:1) zugegeben. Durch die Modifikation ist die Suspension leichter als Wasser und steigt so zur Oberfläche auf. Die Kugeln ordnen sich dabei an der Wasseroberfläche zu einer Monolage an. Nach dem Entfernen des Schlauchs wird der Füllstand des Wasser bis ca. 2 mm oberhalb der Glassubstrate abgesenkt. Das restliche Wasser wird durch Verdunstung entfernt. Bei diesem Prozess legt sich die Monolage auf den Substraten ab, welche danach direkt für den Strukturierungsprozess verwendet werden können.

Für die folgenden Experimente wurden regelmäßige Lochgitter und Gitter mit regelmäßig verteilten Dreiecken verwendet. Die Herstellung der regelmäßig angeordneten Nanostrukturen ist in Abbildung 8.22 dargestellt. Zunächst können die Kugeln mit einem Raumluftplasma (PlasmaPrep 5, Galainstruments) bei 50W Leistungseinkopplung und 0,3 mbar Druck geschrumpft werden, wodurch sich der Durchmesser der Kugeln verrin-

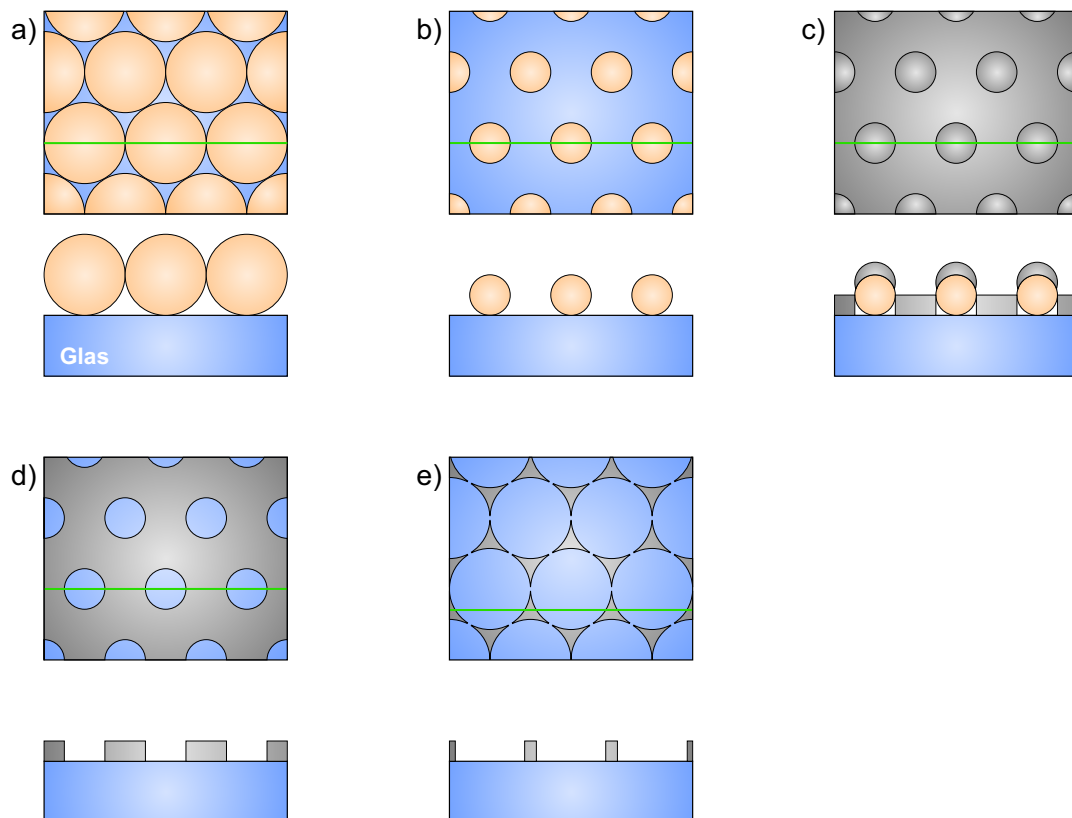


Abbildung 8.22: Nanokugellithographie: a) Monolage auf Substrat nach Herstellung, b) Kugeln nach dem Schrumpfprozess, c) Abgeschiedenes Material auf Substrat und Kugeln, d) Lochgitter nach Ablösen der Kugeln, e) Nanodreiecke entstehen unter Ausschluss des Schrumpfprozesses. Der obere Teil der Grafiken zeigt die Aufsicht. Die grüne Linie markiert die Stelle des Querschnitts im unteren Teil.

gert, die Position jedoch erhalten bleibt. Über die Dauer der Plasmabehandlung kann der Durchmesser der geschrumpften Kugeln eingestellt werden. Anschließend wird durch die Lochmaske der Nanokugeln ein Material parallel zur Substratnormalen aufgedampft. Im letzten Schritt werden die Kugeln entfernt, z.B. mechanisch mit Tesa-Film (Vorsicht: andere Klebestreifen hinterlassen Klebereste) oder Lösungsmitteln (N-Methyl-2-pyrrolidon) im Ultraschallbad (kann zum Ablösen der Nanostrukturen führen).

In Abbildung 8.23 sind verschiedene Gitter auf Glassubstraten dargestellt, welche durch Aufbringen von 1 nm Chrom Haftsicht und 20 nm Silber auf eine Kugelschicht mit nominell 350 nm Kugeldurchmesser und anschließendem Ablösen der Kugeln hergestellt wurden. Die nominelle Schichtdicke von 21 nm wird dabei sehr genau erreicht, wie im Höhenprofil (Bereich der weißen Linie) in b) zu erkennen ist. a) zeigt ein Gitter mit regelmäßig angeordneten Nanodreiecken. Um zu bestätigen, dass es sich bei den Strukturen tatsächlich um Nanodreiecke handelt, wurde auch ein Gitter mit nominell 500 nm Kugeldurchmesser hergestellt und ein kleinerer Ausschnitt betrachtet (siehe Abbildung

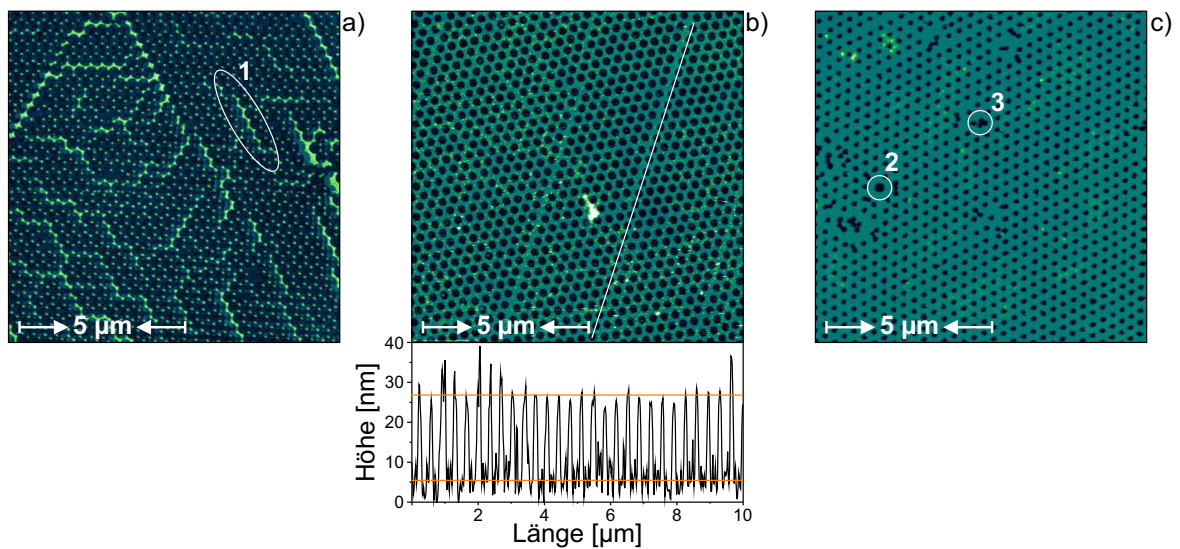


Abbildung 8.23: Gitterstrukturen aus Silber auf Basis von Polystyrolkugeln mit 350 nm Durchmesser. a) zeigt ein Gitter mit regelmäßig angeordneten Nanodreiecken. Für die Lochgitter in b) und c) wurden die Kugeln vor der Silberabscheidung 4 min bzw. 5, 2 min geschrumpft. In b) ist zudem ein Höhenprofil im Bereich der weißen Linie aufgetragen, durch das die Schichtdicke abgeschätzt werden kann. Kristallfehler wie im Bereich "1" entstehen durch Zugspannungen im Trockenprozess. Bereich "2" und "3" zeigen Kristallfehler durch die Plasmabehandlung.

8.24 a)). Bei den Proben zu b) und c) wurden die Kugeln 4 min bzw. 5, 2 min mit den zuvor erwähnten Parametern geschrumpft. Eine deutliche Reduktion des Kugeldurchmessers ist dabei von a) nach b) nach c) zu erkennen. Fehler in der Gitterstruktur, wie sie im mit "1" markierten Bereich in a) zu erkennen sind, kommen durch Zugkräfte beim Eintrocknen der Schicht auf den Substraten zustande, da in diesem Prozess das Wasser mit der darauf schwimmenden Monolage aus Nanokugeln entnetzt und einen Meniskus ausbildet. Dabei können kleine Risse in der geschlossenen Kugelschicht entstehen. Diese treten auch in Proben mit geschrumpften Kugeln auf, sind jedoch nicht so deutlich zu erkennen. Durch Schrumpfen induzierte Kristallfehler wie im Bereich "2" und "3" kommen durch eine reduzierte Verkleinerung der Kugeln bzw. ein Wandern der Kugeln während der Plasmabehandlung zustande. Eine reduzierte Verkleinerung kann dabei durch eine erhöhte Anzahl an Terminierungsgruppen (Sulfat-Terminierung der Polystyrolkugeln) an der entsprechenden Kugel oder durch Staubverunreinigung der Probe verursacht werden. Das Wandern der Kugeln im Plasma kann durch Verunreinigungen des Substrats vor dem Ablagern der Monolage verursacht werden.

Um die tatsächliche Periodizität a , d.h. den ursprünglichen Kugeldurchmesser zu ermitteln, wurden größere Ausschnitte im AFM aufgenommen und Fourier-transformiert (FT, siehe Abbildung 8.24 b) und c)). Um aus den Abständen in der Fourier-Transformation, wie in den Linien 1, 2 und 3 in Abbildung 8.24 c) gezeigt, die Kugelgröße zu berechnen, müssen die Werte invertiert werden, um auf d_{hl} zu kommen. Anschließend kann mit der Formel 8.53 der Kugeldurchmesser a ausgerechnet werden. Um ein genaueres Ergebnis

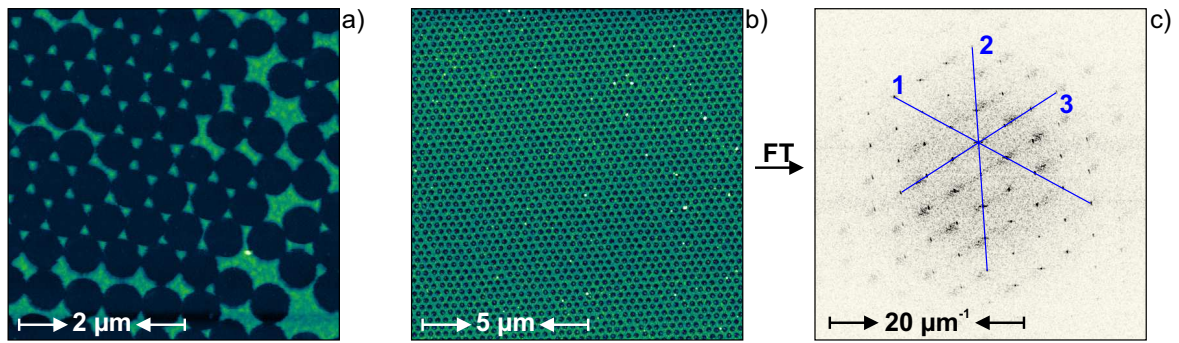


Abbildung 8.24: Gitterstrukturen aus Silber auf Basis von Polystyrolkugeln mit 500 nm (a) und 350 nm (b, c)) Durchmesser. a) zeigt ein Gitter mit regelmäßig angeordneten Nanodreiecken in einem Ausschnitt von $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ zur Veranschaulichung der Dreiecks-Struktur. b) Zeigt einen Ausschnitt von $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ für eine genaue Auswertung mit Hilfe der Fouriertransformation in c). Die eingezeichneten Linien in c) dienen der Auswertung der Netzebenenabstände d_{hl} und des ursprünglichen Kugeldurchmessers a .

für a zu erhalten, empfiehlt es sich über mehrere Abstände zwischen Punkten zu mitteln und die drei Richtungen mit einzubeziehen (siehe Linie 1, 2 und 3 in Abbildung 8.24 c)).

8.3.3 Oberflächenplasmonen an nano-strukturierten Alq_3/Ag Grenzflächen

Zum experimentellen Nachweis der Streuung von Oberflächenplasmonen an Gittern wurden Proben mit strukturiertem Aufbau (siehe Abbildung 8.20 a) hergestellt. Für die gemessenen Proben dienten Monolagen mit verschiedenen Kugeldurchmessern (nominell 350, 500, 750 und 1000 nm) als Lochmaske für 40 nm MoO_3 . Nach dem mechanischen Entfernen der Kugeln wurden weitere 40 nm Alq_3 und 150 nm Silber aufgebracht (siehe Abbildung 8.25). Zum einen konnten durch Nahfeld-Kopplung angeregte Oberflächenplasmonen durch deren PL nachgewiesen werden (Aufbau in Abbildung 8.25 a) und zum anderen durch Reflexionsmessungen des Stacks (Aufbau in Abbildung 8.25 b). Während die PL im Bereich der Oberflächenplasmon-Lichtfeld-Kopplung stark zunimmt, verringert sich die Reflektivität. Vorteil der PL-Messung ist der bessere Kontrast zum Untergrund, welcher aus direkter Emission und Substratmoden besteht. Jedoch ist der detektierbare Bereich auf das Spektrum des emittierenden Farbstoffs (in diesem Fall Alq_3) beschränkt, da nur in diesem spektralen Bereich Nahfeld-Kopplung an das Oberflächenplasmon stattfindet. Dies kann bei der Reflexionsmessung umgangen werden, wobei hier der Messbereich nur durch das Spektrum der verwendeten Weißlichtquelle beschränkt ist. Der Kontrast zwischen Oberflächenplasmon und Untergrund ist jedoch deutlich geringer. Als Referenz dient hier eine glatte dicke Silberschicht auf einem Glassubstrat.

In Abbildung 8.26 a sind beide Messungen an derselben Probe (links PL, rechts Reflexion) für ein Gitter mit regelmäßig angeordneten Dreiecken auf Basis einer Lochmaske

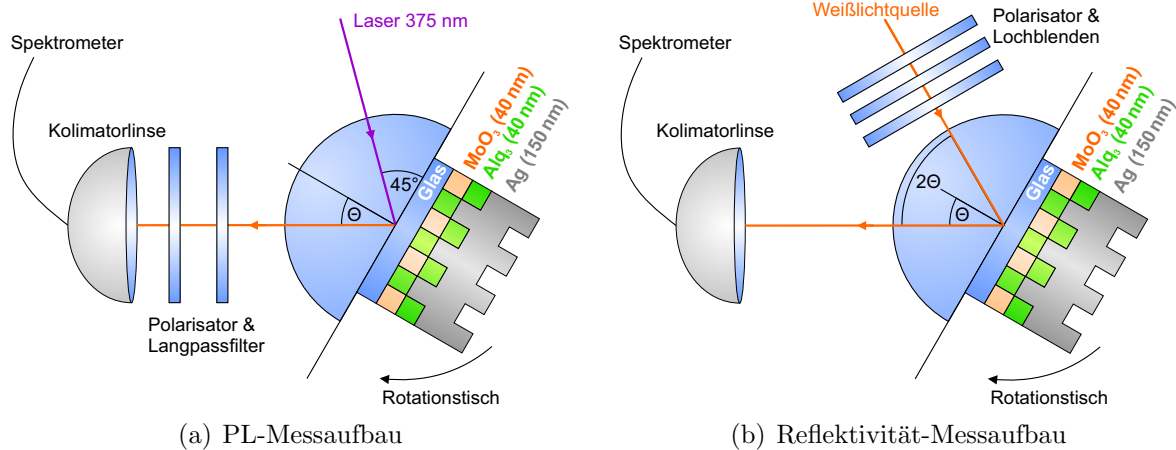


Abbildung 8.25: a) Aufbau zur Messung der PL an strukturierten Proben und b) Aufbau zur Messung der Reflektivität

mit 350 nm Kugeldurchmesser (siehe Abbildung 8.26 b) dargestellt. Im Graphen sind die Oberflächenplasmonen-Äste zu den Netzebenen (10) und (11) in der ersten Ordnung zu erkennen. In der Reflexionsmessung deutet sich zudem die zweite Ordnung der (10)-Ebene an. Das vertikale Band von ca. -40° bis -50° , ist ein Artefakt, welches durch den Anregungslaser hervorgerufen wird. Die Oberflächenplasmonen-Äste nullter Ordnung, d.h. ungestreute Oberflächenplasmonen, wie sie sich an glatten Grenzflächen beobachten lassen (siehe Kapitel 8.2), sind nicht zu erkennen. Dies liegt an der dicken Silberschicht, welche eine Anregung des Silber/Luft-Oberflächenplasmons an der Rückseite verhindert. Zudem kann aufgrund des effektiven Brechungsindex an der Silber/Alq₃-Grenzfläche, welche für das evaneszente Feld des Oberflächenplasmons eine effektive Grenzfläche aus Silber, Alq₃, MoO₃ und Glas ist ($n(\text{Alq}_3), n(\text{MoO}_3) > n(\text{Glas})$), kein Oberflächenplasmon ausgekoppelt werden.

Die in Abbildung 8.26 a) eingetragenen Linien für die theoretischen Verläufe der Oberflächenplasmonen stammen aus Berechnungen auf der Grundlage simulierter Daten mit BOOST. Dabei wird der Schichtaufbau mit glatten Schichten in BOOST simuliert und die Kurve der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons extrahiert. Mit Hilfe der Gleichung 8.52 und Kenntnis der Gittervektoren können alle Oberflächenplasmonen-Äste berechnet werden. Dazu muss zunächst die effektive Schichtdicke von MoO₃ bestimmt werden, welche aufgrund der unvollständigen Bedeckung des Substrats nicht der aufgedampften Höhe entspricht und stark von der Schrumpfdauer der Kugeln abhängt. Sinnvoll ist eine Abschätzung über den Anteil der bedeckten Fläche, welcher aus AFM-Aufnahmen ermittelt werden kann. Zwischen diesem Wert und einem, der gut zu den experimentellen Daten passt, kann jedoch eine große Abweichung bestehen, welche aus der Strukturierung der Oberfläche stammen könnte.^{212–215} Im Fall der Proben mit Kugeldurchmesser 350 nm wurde eine Schichtdicke von 18 nm MoO₃ für die Simulation angenommen. Um die im Experiment beobachteten Äste theoretisch zu be-

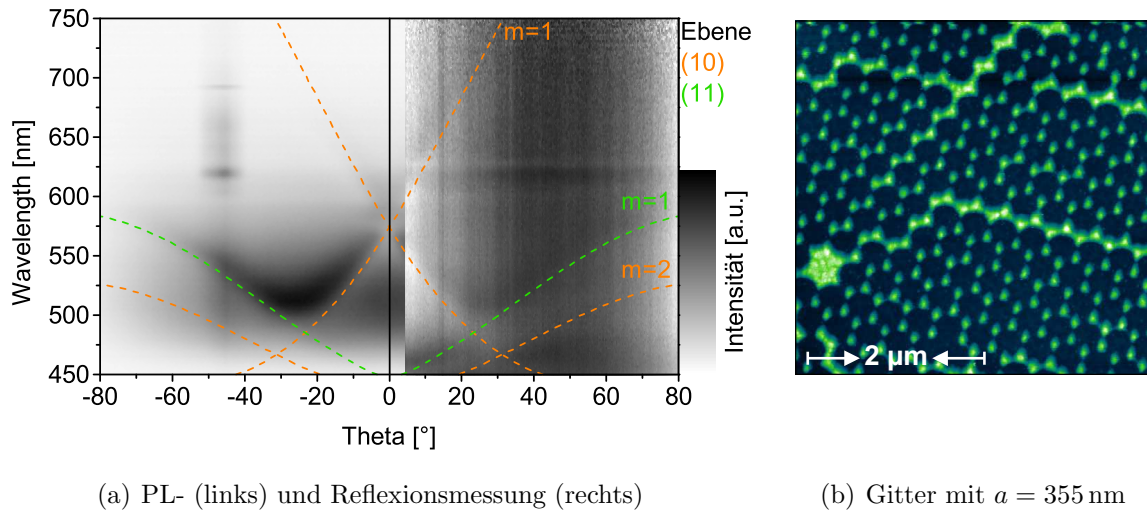


Abbildung 8.26: a) PL- und Reflexionsmessungen zum Nachweis der Oberflächenplasmonen-Licht-Kopplung mit Hilfe eines hexagonalen 2d-Gitters mit 6-zähliger Basis und Periodizität $a = 355$ nm (AFM-Aufnahme in b)). Der Schichtaufbau mit Schichtdicken ist in Abbildung 8.25 enthalten.

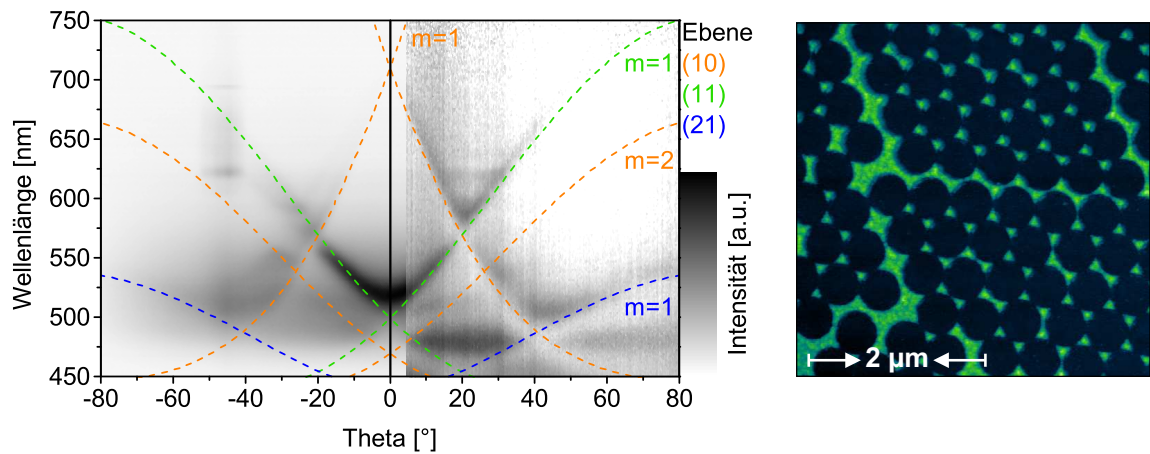
schreiben, wurde der Durchmesser der nominell 350 nm durchmessenden Kugeln durch Fourier-Transformation von AFM-Aufnahmen zu 355 nm bestimmt.

In den Abbildungen 8.27 a und 8.27 c sind die PL- und Reflexionsmessungen sowie in 8.27 b und 8.27 d AFM-Aufnahmen von den Gittern der Proben, welche mit nominell 500 nm durchmessenden Kugeln hergestellt wurden, dargestellt. Die Kugeln der Probe aus Abbildung 8.27 d wurden vor dem Bedampfen 4,5 min geschrumpft. Für die Simulation ergaben sich MoO_3 Schichtdicken für die Proben mit ungeschrumpften und geschrumpften Kugeln von 13 bzw. 24 nm. Der ermittelte ursprüngliche Kugeldurchmesser wurde zu 485 nm aus AFM-Aufnahmen beider Proben bestimmt.

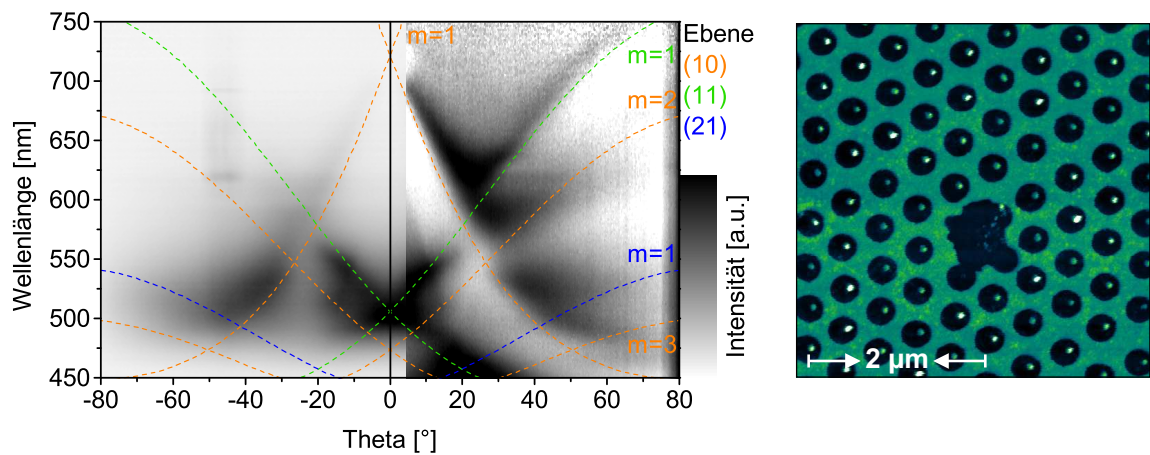
Vergleicht man die Messungen der Proben mit zugrunde liegenden geschrumpften und ungeschrumpften Kugeln, ist deutlich zu erkennen, dass in der PL-Messung das Signal der ersten Ordnung der (10)-Ebene unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Dies gilt i.A. auch für alle anderen Ordnungen und Ebenen und rührt vom unterschiedlichen Formfaktor der Gitter (vergleichbar mit Formfaktor bzw. Atomfaktor im atomaren Gitter²⁰⁵).

In Abbildung 8.28 sind die PL- und Reflexionsmessungen und deren dazugehörige Gitter für Proben mit nominell 750 nm bzw. 1000 nm durchmessende Kugeln abgebildet. Die Kugeldurchmesser wurden hier zu 705 nm und 935 nm für die Kugeln mit nominell 750 nm bzw. 1000 nm bestimmt. Die Simulationen der Oberflächenplasmonen-Verläufe sind mit 12 nm bzw. 8 nm MoO_3 durchgeführt worden.

Beginnend mit der Probe aus Abbildung 8.26 ($a = 355$ nm) nimmt die Anzahl an Oberflächenplasmonen-Ästen bis zu den Proben mit $a = 935$ nm kontinuierlich zu. Dabei steigt zum einen die Anzahl an beobachtbaren Netzebenenabständen sowie deren Ordnung. Sind für kleine Kugeln nur Oberflächenplasmonen für die Ebenen (10) und (11)



(a) PL- (links) und Reflexionsmessung (rechts)

(b) Gitter mit $a = 485$ nm

(c) PL- (links) und Reflexionsmessung (rechts)

(d) Lochgitter mit $a = 485$ nm

Abbildung 8.27: PL- und Reflexionsmessungen (a) und c)) an und AFM-Aufnahmen (b) und d)) von hexagonalen 2d-Gittern mit Periodizität $a = 485$ nm von a), b) ungeschrumpften und c), d) 4,5 min geschrumpften Kugeln.

anregbar, können bei den größten Kugeln auch Äste für die Ebenen (21) und (32) beobachtet werden. Dies liegt an der Periodizität a , welche bei größeren Kugeln zu kleineren Gittervektoren führt und somit zu einer erhöhten Anzahl an Oberflächenplasmonen-Ästen, die den Lichtkegel im beobachteten spektralen Bereich zwischen 450 nm und 750 nm schneiden.

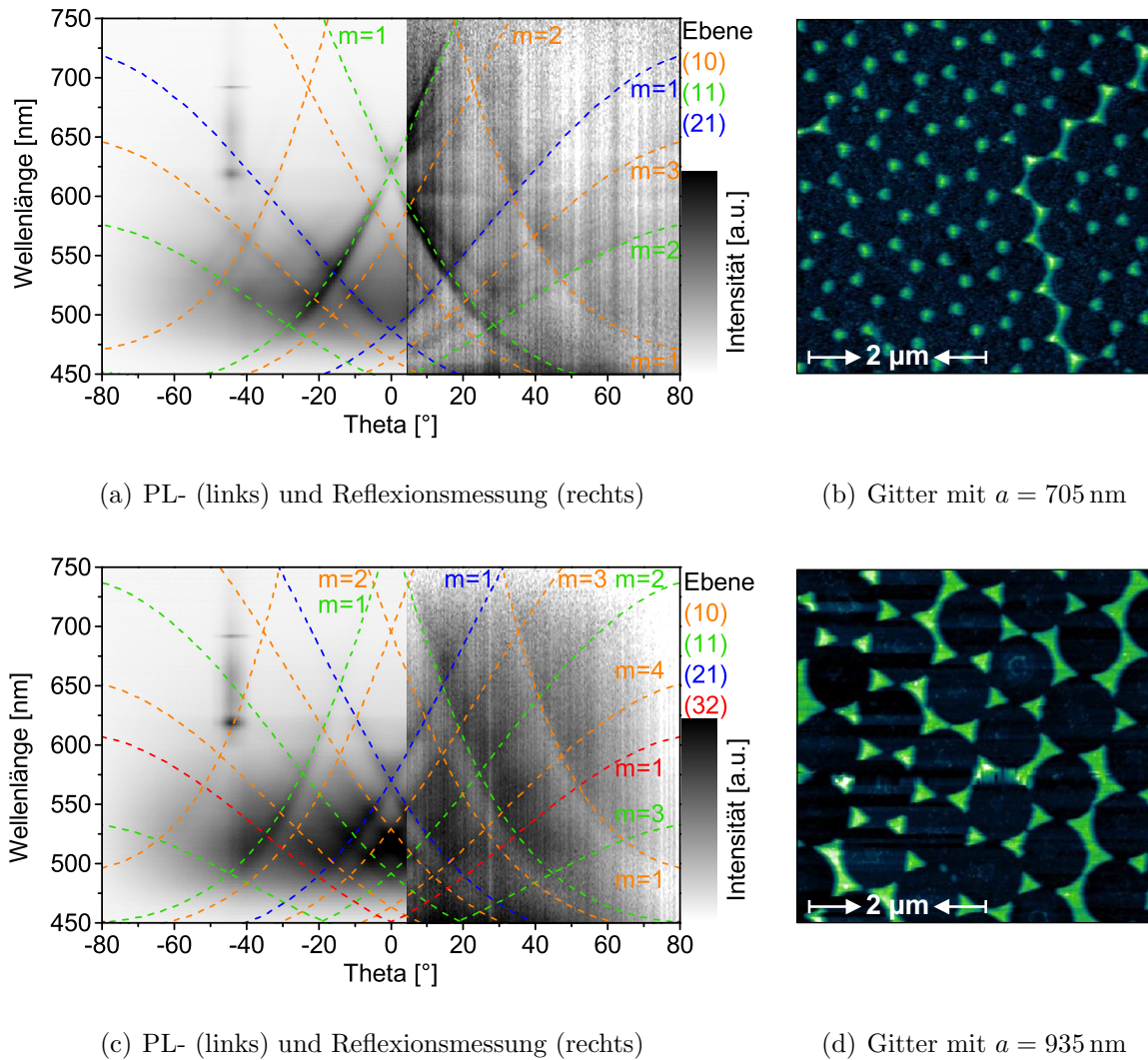


Abbildung 8.28: a) und c) PL- und Reflexionsmessungen an hexagonalen 2d-Gittern mit 6-zähliger Basis und Periodizität $a = 705$ nm bzw. $a = 935$ nm (AFM-Aufnahmen in b) und d)).

8.3.4 Solarzellen mit Gold-Lochelektrode

Da die Kopplung zwischen Oberflächenplasmon und Licht in beide Richtungen an periodischen Gittern optisch nachgewiesen werden konnte, soll nun auf die Integration von Gitterstrukturen in organische Solarzellen eingegangen werden. Dazu wird ein Gold-Lochgitter als Anode verwendet, welches nahe an der Donor-Schicht platziert, zur Kopplung zwischen Oberflächenplasmon und Exziton dienen soll.

Bei der Herstellung der Goldelektroden auf Glas sind mehrere Größen zu beachten, welche einen Einfluss auf die spätere Solarzelle haben. Dabei spielt die Transmissivität sowie der Flächenwiderstand der Schicht eine bedeutende Rolle. Da eine reine Goldschicht den

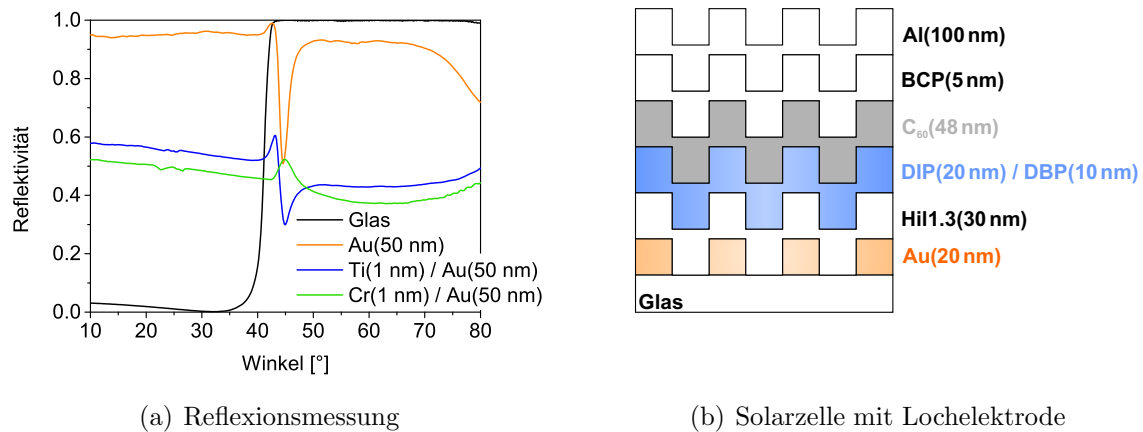


Abbildung 8.29: a) p-polarisierte Reflektivität von Glas und 50 nm Gold auf Glas mit und ohne zusätzlicher Haftschrift aus 1 nm Chrom bzw. Titan. b) Schichtaufbau der der Solarzellen mit Gold-Lochelektrode.

Ablöseprozess der Polystyrolkugel-Maske nicht unbeschadet übersteht, muss zudem eine Haftschrift unter der Goldschicht aufgebracht werden. Eine 1 nm dicke Chrom- oder Titan-Schicht ist dafür ausreichend. Die Dämpfung des Oberflächenplasmons durch diese Haftschrift hängt jedoch stark vom verwendeten Material ab.²¹⁶ In Abbildung 8.29 a ist der Einfluss einer 1 nm dicken Haftschrift auf die Reflektivität eines 50 nm dicken glatten Goldfilms auf Glas bei einer Wellenlänge von 677 nm dargestellt. Zu erkennen ist, dass die Reflektivität bei Anwesenheit einer Haftschrift über den gesamten spektralen Bereich deutlich sinkt. Zudem wird ersichtlich, dass die Chromschicht das Oberflächenplasmon nahezu vollständig dämpft, so dass keine scharfe Resonanz mehr auftritt. Da eine Haftschrift für die Herstellung der Lochelektrode notwendig ist, wurde im Folgenden Titan als Haftschrift verwendet.

Der Flächenwiderstand spielt für die elektrische Charakteristik der Solarzellen eine Rolle, da zu hohe Flächenwiderstände der Kontakte zu Verlusten durch Serienwiderstände führen, was zu einem S-Verlauf in der j - V -Kennlinie führt. Um den Einfluss der Schrumpfdauer zu untersuchen, wurden Lochgitter mit unterschiedlichem Verhältnis zwischen Lochdurchmesser und Lochabstand hergestellt. Die Schichtdicke von Gold beträgt dabei 20 nm, so wie es danach in den Solarzellen verwendet wird. Die Hauptzahl der Messungen wurde an Schichten mit Chrom als Haftschrift durchgeführt, da zu diesem Zeitpunkt die starke Dämpfung von Chrom noch nicht bekannt war. In Abbildung 8.30 a ist zu erkennen, dass mit steigendem Lochdurchmesser zu Lochabstands-Verhältnis der Widerstand steigt. Dabei liegt der Flächenwiderstand erwartungsgemäß immer oberhalb dem einer geschlossenen Goldschicht, und übersteigt den einer ITO-Schicht erst ab einem Wert von 0,7. Wird Chrom als Haftschrift verwendet, scheint dies zu erhöhten Flächenwiderständen zu führen, was auf eine mögliche Ausbildung einer Legierung mit Gold hindeutet und dadurch auch die starke Dämpfung des Oberflächenplasmons erklä-

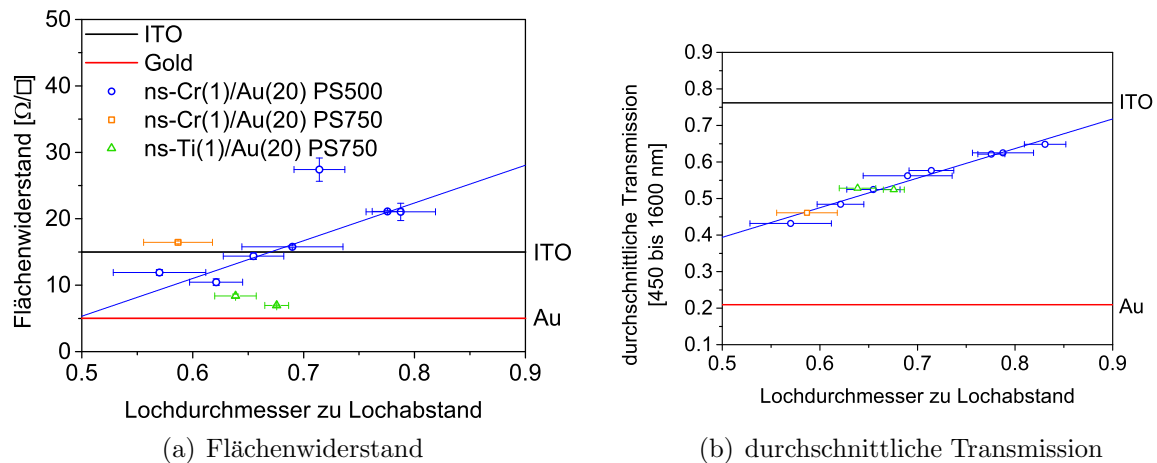
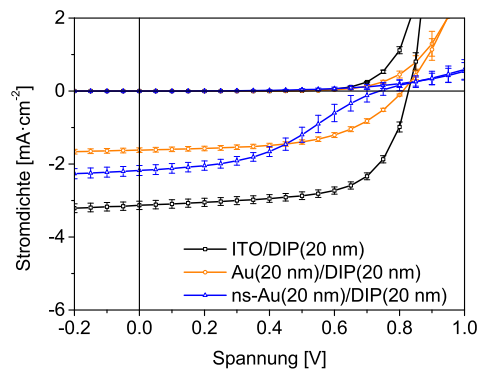
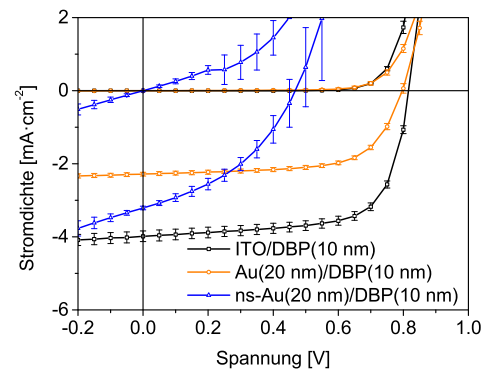
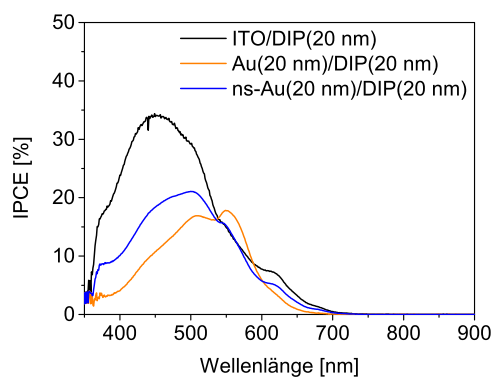


Abbildung 8.30: Flächenwiderstand a) und durchschnittliche Transmission b) gegen Lochdurchmesser zu Lochabstands-Verhältnis von 20 nm dicken Gold-Lochgittern (ns steht für nanostrukturiert) mit Haftschrift. Die Lochgitter wurden mit nominell 500 nm und 750 nm durchmessenden Polystyrol(PS)-Kugeln hergestellt. Die horizontalen Linien kennzeichnen die Werte für ITO und Gold.

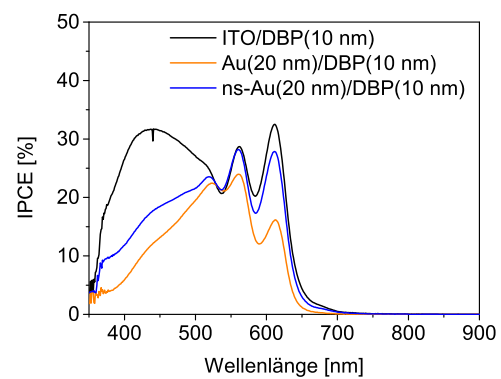
ren könnte. Eine weitere Erklärung kann jedoch auch in der Qualität der Kugelschichten gefunden werden. Dort kommt es bei der Abscheidung der Kugeln oft zu einer Streifenbildung, welche durch mehrlagiges Ablagern entsteht. Proben mit Streifen zeigen oft einen deutlich erhöhten Flächenwiderstand. Aus diesem Grund streuen die Messpunkte sehr stark. Zudem können die Fehlerbalken diesen Sachverhalt nicht widerspiegeln. Sie zeigen lediglich den Fehler der Flächenwiderstandsmessungen an. Die großen Fehlerbalken in x -Richtung folgen aus eher ungenau bestimmbareren Lochgrößen und Lochabständen. Vor allem der Lochdurchmesser zeigt eine große Schwankung, was durch die leichte Verzerrung in den AFM-Aufnahmen verursacht wird. Eine lineare Anpassung der blauen Messpunkte deutet jedoch klar einen steigenden Widerstand mit steigendem Lochdurchmesser zu Lochabstands-Verhältnis an.

Die durchschnittliche Transmissivität (siehe Abbildung 8.30 b) zeigt eine weit geringere Streuung der Messdaten. Auch sie steigt mit zunehmendem Lochdurchmesser zu Lochabstands-Verhältnis an. Dabei wurde in den Messungen der Durchschnitt von 450 nm bis 1600 nm gebildet. Die Haftschrift scheint dabei keinen Einfluss auf die Transmissivität zu nehmen.

Im Folgenden sollen nun Solarzellen mit Lochelektroden vorgestellt und mit glatten Gold- sowie ITO-Elektroden verglichen werden. Dazu wurden Lochelektroden auf Basis von nominell 750 nm durchmessenden Polystyrol Kugeln hergestellt. Das Lochdurchmesser zu Lochabstands-Verhältnis befindet sich im Bereich der beiden mit Titan-Haftschrift hergestellten Proben aus Abbildung 8.30. Der genaue Aufbau mit Schichtdicken ist in Abbildung 8.29 b dargestellt. Für die Proben mit glatter Gold-Schicht und ITO-Elektrode ist der Aufbau unstrukturiert.

(a) j - V -Kennlinien Donor: DIP(b) j - V -Kennlinien Donor: DBP

(c) IPCE-Messung Donor: DIP



(d) IPCE-Messung Donor: DBP

Abbildung 8.31: a) und b) j - V -Kennlinien der Solarzellen mit Gold-Lochelektroden (ns, von nano-strukturiert) und Donor DIP bzw. DBP im Vergleich zu Solarzellen mit glatten Gold- bzw. ITO-Elektroden gemessen unter AM1.5g Bedingungen. c) und d) zeigen die IPCE-Messungen der Proben aus a) und b)

Die Kopplung von Oberflächenplasmonen und Exzitonen im Donor soll in diesem Schichtaufbau an der Gold-Elektrode stattfinden. Durch das abklingende evaneszente Feld des Oberflächenplasmons koppelt dieses hauptsächlich an Moleküle des Donors, welche nahe der Grenzfläche zu Hil1.3 liegt. Um die Exzitonendiffusionslänge zu überwinden, wurden die beiden Donor-Schichten sehr dünn gewählt. Da DBP zudem eine deutlich geringere Exzitonendiffusionslänge als DIP aufweist, wurde eine DBP-Schichtdicke von lediglich 10 nm verwendet. Die j - V -Kennlinien und IPCE-Messungen der Proben mit DIP sind in Abbildung 8.31 a und 8.31 c dargestellt, die Messungen an den DBP-Proben finden sich in Abbildung 8.31 b und 8.31 d. Dabei ist zu erkennen, dass die Proben auf ITO jeweils die höchsten Werte in den Kenngrößen aufweisen (siehe Tabelle). Bei den Proben mit glatten Gold-Elektroden sind Füllfaktor und Leerlaufspannung ähnlich zu den Proben mit ITO, der Kurzschlussstrom ist jedoch deutlich geringer. Dies liegt an der geringeren

Elektrode	Donor	j_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
ITO	DIP	3,1	0,83	65	1,7
Au	DIP	1,6	0,81	55	0,73
ns-Au	DIP	2,2	0,74	42	0,67
ITO	DBP	4,0	0,82	69	2,2
Au	DBP	2,3	0,80	66	1,2
ns-Au	DBP	3,2	0,48	40	0,60

Tabelle 8.1: Kenngrößen der Solarzellen mit Elektroden aus ITO, glattem Gold und nanostrukturiertem (ns) Gold (Gitterperiode nominell 750 nm) mit Donor DIP und DBP.

Transmissivität von 21 % verglichen zu 76 % bei der ITO Elektrode. Trotzdem ist der Kurzschlussstrom der Solarzelle mit glatter Gold-Elektrode deutlich höher als 1/3 des Kurzschlussstroms der Solarzelle mit ITO. Dies kann durch den Doppelspiegel in den Proben mit Goldelektrode erklärt werden, was dazu führt, dass transmittiertes Licht effektiver in der Zelle eingefangen wird, d.h. der effektive Lichtweg erhöht sich und führt zu einer effektiveren Lichtausbeute. Die Solarzellen mit Lochelektroden weisen einen erhöhten Kurzschlussstrom im Vergleich zu den Solarzellen mit glatten Gold-Elektroden auf. Füllfaktor und Leerlaufspannung sind jedoch deutlich kleiner. Dies lässt sich durch hohe Leckströme erklären, wie sich selbst bei linearer Auftragung deutlich erkennen lässt. Die Migration von Gold durch die Hil1.3-Schicht oder eine unvollständige Bedeckung des rauen Gitters durch Hil1.3 ist die wahrscheinlichste Erklärung. Zudem können beim Ablöseprozess, vereinzelt Kugeln in der Goldschicht zurückbleiben, welche selbst mit Gold bedeckt sind und wegen ihrer Größe (im Bereich der Schichtdicke der gesamten Solarzelle) zu einer schlechten Bedeckung durch Hil1.3 führen. Durch die mit Gold bedeckten Flanken können so Kurzschlusspfade entstehen. Trotz einer Vielzahl an Versuchen, die Leckströme zu unterdrücken, konnte dies im Zuge dieser Arbeit nicht gelöst werden. Versuche mit Blockern, wie sie in Kapitel 8.4.3 eingeführt werden, könnten eine Möglichkeit bieten, die Leckströme zu verringern.

Betrachtet man die IPCE Messungen (siehe Abbildung 8.31 c und 8.31 d), ist zu erkennen, dass die Proben mit glatter Gold-Elektrode im Wellenlängenbereich von ca. 540 nm im Fall von DBP und 560 nm im Fall von DIP gleich stark bzw. stärker absorbieren als die Proben mit ITO. Dies liegt an der Kavität, welche bei einem Doppelspiegel entsteht und abhängig von der Wellenlänge zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz führt. Des Weiteren ist in den Messungen zu erkennen, dass für die Proben mit glatten und strukturierten Gold-Elektroden der Photostrom für Wellenlängen kleiner 500 nm stark abnimmt. Dies liegt an der Absorption von Gold, welches unterhalb von 500 nm seinen metallischen Charakter verliert. Eine Möglichkeit, dies zu unterbinden ist die Verwendung von Silber statt Gold.

Anzeichen von Oberflächenplasmonen, welche sich bei einem nominellen Lochabstand von 750 nm durch mehrere scharfe Peaks in der IPCE äußern sollten, sind in den Messungen der Solarzellen mit Lochelektroden nicht zu erkennen. Im Bereich zwischen 540 nm

und 560 nm scheint sich ebenfalls eine Kavität, welche auch bei glatten Goldelektroden zu beobachten ist, auszubilden, wobei die IPCE einen ähnlichen Wert, wie bei der ITO-Zelle erreicht. Im restlichen Bereich verhalten sich die Solarzellen mit Loch-Elektrode wie bei einer weniger transparenten ITO-Elektrode, wodurch die IPCE kleinere Werte annimmt. Möglicherweise ist die Distanz zum Donor durch die Hil1.3-Schicht zu groß, um Exzitonen anzuregen. Im Zusammenspiel mit der begrenzten Exzitonendiffusionslänge, könnte der geringe Anteil an erzeugten Exzitonen durch Kopplung an das Oberflächenplasmon außerdem im Donor verloren gehen. Dem könnte mit einer Mischschicht aus Donor und Akzeptor statt einem planaren Schichtaufbau entgegengewirkt werden.

8.4 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

In diesem Kapitel soll auf lokalisierte Oberflächenplasmonen eingegangen werden. Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen an Hand der Bücher von Stefan A. Maier¹⁹¹ und John D. Jackson²¹⁷ erläutert, worauf ein experimenteller Teil über die Integration von zufällig verteilten Gold-Nanopartikeln auf einer ITO-Elektrode in organische Solarzellen folgt. Der grundlegende Unterschied zu ihrem propagierenden Pendant, findet sich bei den lokalisierten Oberflächenplasmonen in der Streuung an leitenden Nanopartikeln im Sub-Wellenlängen-Bereich in einem oszillierenden elektromagnetischen Feld. Durch die gebogene Oberfläche bildet sich eine Rückstellkraft auf die getriebenen Elektronen aus, was zu einer Resonanzbedingung führt. Diese Resonanz führt zu einer Felderhöhung innerhalb des Partikels und im Nahfeld und wird als lokalisierte Oberflächenplasmonen- oder lokalisierte Plasmonen-Resonanz bezeichnet. Dabei spielt die Form und die Größe des Partikels eine entscheidende Rolle.

8.4.1 Resonanz in Subwellenlängen-Metallpartikeln

Für die Beschreibung der Wechselwirkung eines Partikels der Größe d in einem elektromagnetischen Feld, kann unter der Voraussetzung, dass der Partikel viel kleiner ist als die Wellenlänge im umgebenden Medium ($d \ll \lambda$), eine quasi-statische Näherung herangezogen werden. In diesem Fall ist die Phase des harmonisch schwingenden elektromagnetischen Feldes über den gesamten Partikel nahezu konstant, so dass die räumliche Feldverteilung mit der eines Partikels in einem elektrostatischen Feld genähert werden kann. Die Zeitabhängigkeit kann ergänzt werden, sobald die Feldverteilung bekannt ist. Diese Näherung behält ihre Gültigkeit für Partikelgrößen kleiner 100 nm im Bereich des sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereichs.

Die weiteren Berechnungen beziehen sich auf einen isotropen, homogenen, kugelförmigen Partikel mit Radius a in einem konstanten und statischen elektrischen Feld $\vec{E} = E_0 \vec{z}$ parallel zur z -Achse (siehe Abbildung 8.32). Das umgebende Dielektrikum mit relativer Dielektrizität ϵ_m wird als isotrop und nicht absorbierend angenommen. Die dielektrische Antwort des Partikels wird über die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschrieben und ist im einfachsten Fall eine komplexe Zahl ϵ .

Zur Berechnung des elektrischen Feldes $\vec{E} = -\nabla\Phi$ wird die Lösung der Laplace-Gleichung

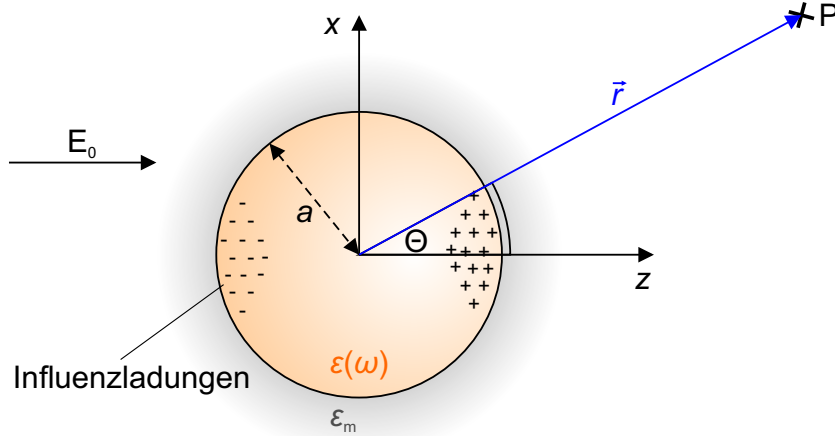


Abbildung 8.32: Homogener, isotroper, kugelförmiger Partikel im elektrostatischen Feld in einem Dielektrikum.¹⁹¹

für das Potential $\nabla^2\Phi = 0$ benötigt. Wegen der azimuthalen Symmetrie, kann das Potential mit den Legendre Polynomen $P_l(\cos\Theta)$ der Ordnung l beschrieben werden.²¹⁷ Θ stellt den Winkel zwischen dem Ortsvektor r am Punkt P und der z -Achse dar.

Aus der Forderung, dass die Potentiale im Ursprung endlich bleiben und die Randbedingungen $\Phi_{\text{out}} = -E_0z$ (äußeres Potential) für $r \rightarrow \infty$ und die Erhaltung der tangentialen Komponente des elektrischen Feldes sowie die Erhaltung der Normalen des Verschiebungsfeldes bei $r = a$ gelten, können Φ_{out} und das innere Potential Φ_{in} geschrieben werden als (Details zur Herleitung siehe²¹⁷):

$$\Phi_{\text{in}} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \Theta \quad (8.55)$$

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \Theta + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \Theta}{r^2}. \quad (8.56)$$

Gleichung 8.56 lässt sich als Superposition des von außen anliegenden Feldes und des Feldes eines Dipols im Zentrum des Partikels - hervorgerufen durch Influenzladungen (siehe Abbildung 8.32) - deuten. Durch Einführen des Dipolmoments:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (8.57)$$

kann Φ_{out} umgeschrieben werden zu:

$$\Phi_{\text{out}} = -E_0 r \cos \Theta + \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} . \quad (8.58)$$

Dies bedeutet, dass durch das anliegende Feld ein Dipolmoment im Partikel induziert wird, welches proportional zu $|E_0|$ ist. Die Polarisierbarkeit α , welche über $\vec{p} = \epsilon_0\epsilon_m\alpha\vec{E}_0$ definiert ist, kann mit Gleichung 8.58 geschrieben werden als:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} . \quad (8.59)$$

Anhand dieser Gleichung wird klar, dass die Polarisierbarkeit resonante Verstärkung aufweist, wenn $|\epsilon + 2\epsilon_m|$ ein Minimum erreicht. Für kleine Werte oder sich wenig ändernde Werte von $\text{Im}[\epsilon]$ im Bereich der Resonanz vereinfacht sich diese Bedingung zu:

$$\text{Re}[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m , \quad (8.60)$$

und wird als Fröhlich-Bedingung bezeichnet. Die damit verbundene Mode in einem oszillierenden Feld heißt Dipol-Oberflächenplasmon des Metall-Nanopartikels. Für einen kugelförmigen Partikel aus Metall (welches durch das Drude-Modell beschrieben werden kann) in Luft ist das Fröhlich-Kriterium für eine Frequenz $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$ erfüllt (mit der Plasmafrequenz ω_p). Des Weiteren zeigt Gleichung 8.60 die starke Abhängigkeit der Resonanzfrequenz vom Dielektrikum, wobei die Resonanz für steigendes ϵ_m eine Rotverschiebung aufweist.

In realen Systemen bleibt die Polarisierbarkeit in der Resonanz endlich, da der Nenner in Gleichung 8.59 aufgrund des nicht verschwindenden Imaginärteils der dielektrischen Funktion ($\text{Im}[\epsilon(\omega)] \neq 0$) nicht 0 annehmen kann.

Die Verteilung der elektrischen Felder kann geschrieben werden als:

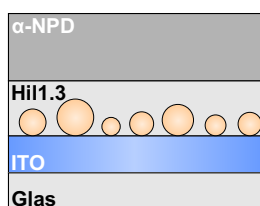
$$\vec{E}_{\text{in}} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \text{ und} \quad (8.61)$$

$$\vec{E}_{\text{out}} = \vec{E}_0 + \frac{3\vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{p}) - \vec{p}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m} \cdot \frac{1}{r^3} , \quad (8.62)$$

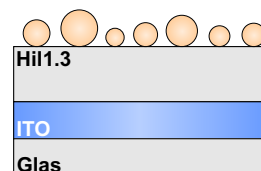
wobei \vec{n} der Einheitsvektor zu \vec{r} ist. Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, geht aus den Gleichungen 8.61 und 8.62 hervor, dass sich im Resonanzfall der Polarisierbarkeit sowohl das interne elektrische Feld als auch das Dipolfeld verstärkt.

8.4.2 Zufällig verteilte Gold-Nanopartikel

Metallische Nanopartikel lassen sich auf verschiedene Arten herstellen. Die Verwendung von Nanokugel-Schattenmasken, wie sie in Kapitel 8.3.2 vorgestellt wurden, kann zur Herstellung regelmäßig verteilter Nano-Dreiecke, -Scheiben und anderer komplizierterer Strukturen dienen.^{183,218} Nanopartikel mit verschiedensten Formen und Größen lassen sich auch in Lösung herstellen^{219–222} und mit lösungsbasierten Verfahren, wie Rotations- oder Sprühbeschichtung aufbringen. Dies führt i. A. zu ungeordneten Verteilungen. Eine sehr genaue Methode zur Strukturierung beliebig geordneter Nanopartikel in allen Formen ist die Elektronenstrahl-Lithografie.^{223–225} Für die Strukturierung großer Flächen ($> 1 \text{ cm}^2$) ist diese Methode wegen des enormen Zeitaufwands jedoch ungeeignet. Eine weitere einfache Methode zur Herstellung zufällig verteilter Gold- und Silber-Nanopartikel auf Glas und ITO, ist das Beschichten des Substrats mit einer sehr dünnen Schicht (im Bereich weniger Nanometer) des jeweiligen Materials. Gold und Silber entnetzen bei diesen Schichtdicken und bilden Nanopartikel unterschiedlicher Größe auf der Oberfläche. Durch nachträgliches Heizen der beschichteten Substrate kann die Entnetzung verstärkt und zu einem gewissen Grad auch die Größe der Nanopartikel beeinflusst werden. In diesem Kapitel werden Schichten mit der zuletzt vorgestellten Methode untersucht, um im nächsten Kapitel auf die Integration in organische Solarzellen einzugehen. Im Folgenden werden Messungen an zufällig verteilten Nanopartikeln gezeigt, welche auf dem Aufdampfen von sehr dünnen Gold-Schichten auf ITO basieren. Dazu sind nominell 2 und 4 nm dicke Gold-Schichten auf ITO aufgebracht worden. Um auf die Re-

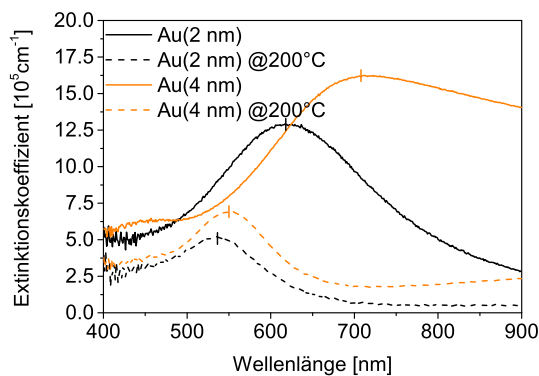


(a) Gold Partikel auf ITO

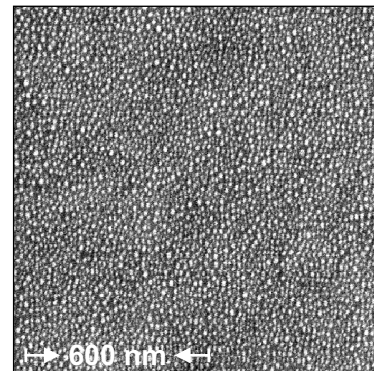


(b) Gold Partikel auf Hil1.3

Abbildung 8.33: Aufbau der in Transmission und Reflexion gemessenen Schichtstapel mit integrierten Gold Nanopartikeln zur Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen.



(a) Extinktionskoeffizient



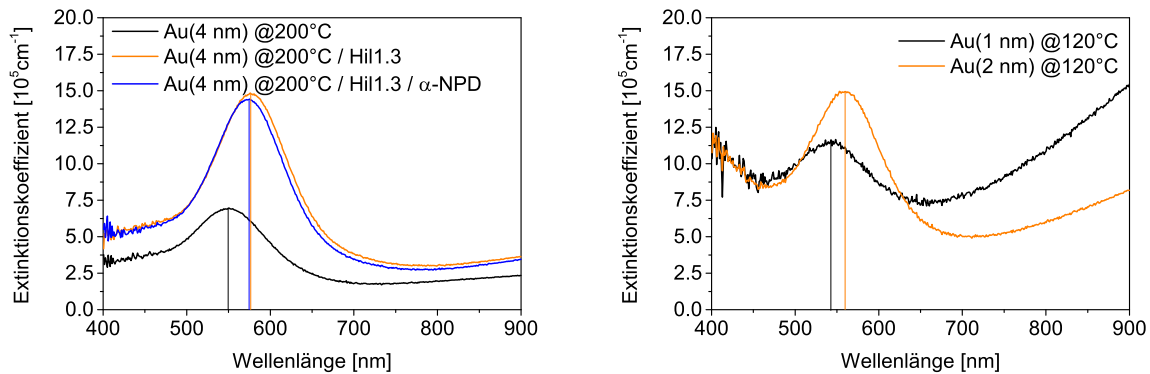
(b) REM-Aufnahme 4 nm Gold @ 200°C

Abbildung 8.34: a) Auswirkung der nominellen Schichtdicke und der Nachbehandlung durch Ausheizen bei 200°C von Gold-Schichten auf ITO. b) REM-Aufnahme einer nominell 4 nm dicken Gold-Schicht mit anschließendem Ausheizen.

sonanzfrequenz der Partikel einzuwirken, wurden die Schichten nach der Herstellung in einem Ofen unter Stickstoff-Atmosphäre 30 min ausgeheizt. Zur Charakterisierung der Nanopartikel wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen an den Proben gemacht (Aufbau siehe Abbildung 8.33 a) und daraus die Extinktionskoeffizienten ermittelt. Die für die Berechnung benötigte Schichtdicke wurde als die nominell aufgedampfte angenommen. Dies ist im Grunde nur für geschlossene Schichten zulässig, soll hier jedoch für einen Vergleich unter den Proben dienen. Extinktionskoeffizienten für Nanopartikel sind i.A. mit Vorsicht zu betrachten.

Werden die zuvor beschriebenen Proben nach dem Aufbringen der Goldschicht aufgeheizt, ergibt sich eine Blauverschiebung des Resonanzpeaks in der Absorption (siehe Abbildung 8.34 a). Dies kann auf schrumpfende Partikel zurückgeführt werden. Die Breite des Peaks wird zudem schmaler und weist damit auf eine engere Größenverteilung der Partikel hin. Die Proben mit einer nominellen Schichtdicke von 4 nm weisen im Vergleich zu den Proben mit 2 nm Schichtdicke eine Rotverschiebung auf, was auf größere Nanopartikel hindeutet. Größe und Verteilung dieser Nanopartikel sind in Abbildung 8.34 b zu sehen, welche mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM) aufgenommen wurde. Dabei liegt die Größe der Nanopartikel im Bereich von ca. 15 – 40 nm. Entsprechende Resultate zeigen Gupta et al.²²⁶ in einer systematischen Untersuchung von dünnen Gold- und Silber-Schichten. Die Abnahme der Absorption nach dem Heizprozess kann durch die starke Entnetzung des Golds erklärt werden. Vor dem Heizen wächst Gold auf Glas in Inseln auf. Durch das Erhitzen entnetzt das Gold und formt höhere kugel-förmige Strukturen. Dabei nimmt der Anteil freiliegender Substratfläche zu und die Probe wird insgesamt transparenter.

Der Einfluss eines höheren Brechungsindex wurde anhand einer aufgetragenen Hil1.3 Schicht (30 nm) untersucht, sowie einer darauf aufgetragenen α -NPD Schicht (50 nm).



(a) Extinktionskoeffizient von 4 nm Gold auf ITO (b) Extinktionskoeffizient von 1 nm und 2 nm Gold auf Hil1.3

Abbildung 8.35: Extinktionskoeffizienten der Proben mit Aufbau wie in Abbildung 8.33 a und 8.33 b für a) bzw. b). In a) beträgt die nominelle Gold-Schichtdicke 4 nm, wobei der Graph die drei Messungen von Goldpartikeln auf ITO, ohne Deckschicht, mit Hil1.3 als Deckschicht und mit Hil1.3 und α -NPD als Deckschicht zeigt. In b) sind Messungen mit 1 nm und 2 nm nomineller Goldschicht ohne Deckschicht dargestellt.

In Abbildung 8.35 a sind die Absorptionskoeffizienten der Goldpartikel, die durch Ausheizen der nominell 4 nm dicken Schicht bei 200°C entstanden sind, aufgetragen. Die Absorption der Hil1.3 bzw. α -NPD Schicht ist in diesen Graphen herausgerechnet. Zu beobachten ist eine Rotverschiebung, wenn Hil1.3 aufgebracht wurde, so wie es durch die Theorie vorhergesagt wird¹⁹¹ (siehe 8.4.1). Das weitere Aufbringen von α -NPD bewirkt dagegen keine weitere Verschiebung der Resonanz. Dies könnte daran liegen, dass die Reichweite des evaneszenten Feldes des lokalisierten Oberflächenplasmons nicht über die Hil1.3 Schicht hinaus reicht. Das Aufbringen von Hil1.3 und dessen Auswirkung auf die Resonanz war zudem wegen der Integration in die Solarzelle wichtig, da so gezeigt werden konnte, dass das erneute Ausheizen der Probe nach dem Beschichten mit Hil1.3 zu keiner Veränderung der Goldpartikel führt.

Des weiteren wurden Gold-Partikel auf einer Hil1.3 Schicht erzeugt. Dies kann ebenfalls durch Aufdampfen eines dünnen Goldfilms mit anschließendem Ausheizen erreicht werden (Aufbau siehe Abbildung 8.33 b). Dabei ist anzumerken, dass die Ausheiztemperatur im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Proben 120°C nicht überschreiten darf, da sich Hil1.3 bei höheren Temperaturen zu zersetzen beginnt. Die Extinktionskoeffizienten von zwei Gold-Schichten mit 1 nm und 2 nm sind in Abbildung 8.35 b gezeigt.

Somit stehen alle optischen Eigenschaften und spektralen Positionen der lokalisierten Oberflächenplasmonen, so wie sie im Folgenden in organische Solarzellen integriert werden, fest.



(a) Gold Partikel auf ITO

(b) Gold Partikel auf Hil1.3

Abbildung 8.36: Aufbau organischer Solarzellen mit integrierten Gold-Nanopartikeln zur Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen und Kopplung an Exzitonen.

8.4.3 Integration in organische Solarzellen

Wie auch die propagierenden können die lokalisierten Oberflächenplasmonen einen Nutzen für Solarzellen haben, indem sie an Exzitonen koppeln und somit zu einer erhöhten Exzitonengeneration beitragen.^{227, 228} Dabei erhöht sich der Kurzschlussstrom, wogegen die anderen charakteristischen Größen nahezu unverändert bleiben. Im Folgenden wird die Integration von den zuvor hergestellten Gold-Nanopartikeln in organische Solarzellen vorgestellt. Dazu wurde auch hier der Unterschied zwischen DIP und DBP als Donor-Material verglichen, um den Einfluss auf die Orientierung der Moleküle zu untersuchen. Da die Nanopartikel für die angeregten Moden keine strikte Richtung vorgeben, kann sich die Kopplung an Dipole fundamental zu den propagierenden Moden wie in den Kapiteln 8.3 und 8.2 unterscheiden, d.h. die Orientierung der Moleküle wirkt sich anders aus.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Effekt auf die hier vorgestellten Solarzellen durchweg negativ ist. Dennoch sollen hier beispielhaft Solarzellen gezeigt werden, um die Probleme, welche durch die Integration von Metall-Nanopartikeln entstehen, aufzuzeigen. Des Weiteren werden mögliche Änderungen bei der Herstellung und dem Aufbau aufgeführt, um diese Probleme zu beheben.

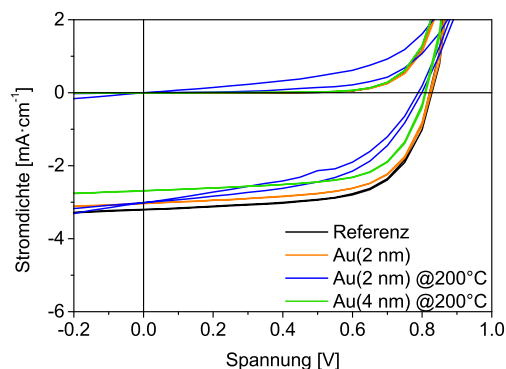
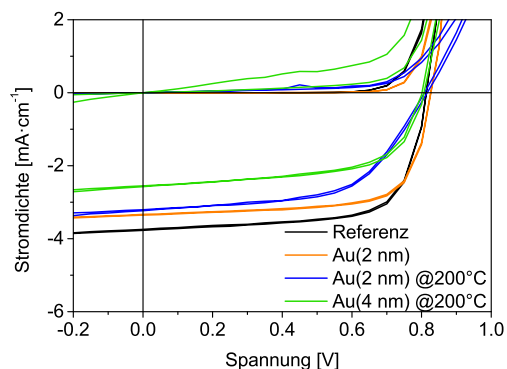
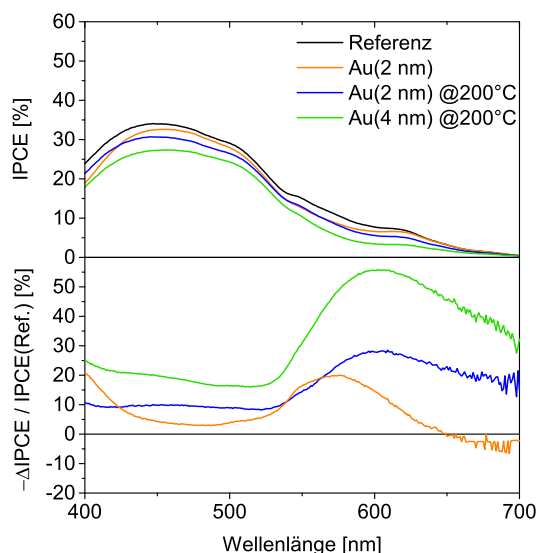
Dazu werden zunächst Solarzellen verglichen, welche einen Aufbau aufweisen wie in Abbildung 8.36 a dargestellt. Dabei wurde die DBP-Schicht wegen der sehr viel kürzeren Exzitonen-Diffusionslänge und der hohen Absorption nur halb so dick gewählt, wie die des DIP. Als Referenz diente dazu jeweils eine Solarzelle mit einem identischen Aufbau ohne integrierte Goldpartikel.

Die *j*-*V*-Kennlinien (siehe Abbildung 8.37 a und 8.37 b) zeigen sinkende Kurzschlussströme für zunehmende nominelle Dicke der Goldpartikel-Schichten. Das Ausheizen der Goldschicht und die damit verbundene spektrale Verschiebung der Plasmonenresonanz führt zu einer weiteren Verschlechterung des Kurzschlussstroms. Für Proben, die Nano-

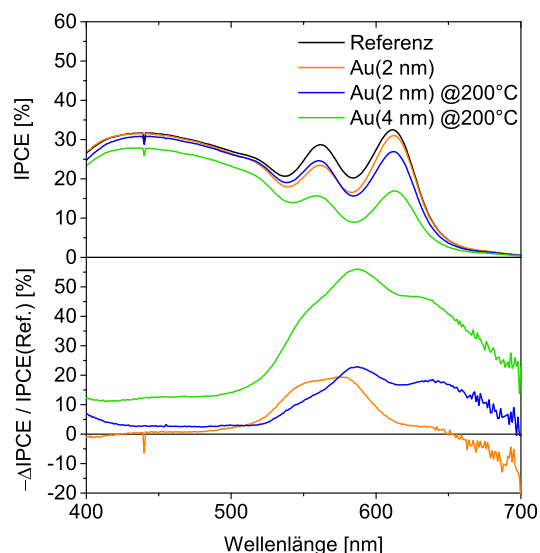
partikel enthalten verschlechtert sich i. A. auch der Füllfaktor. Die Leerlaufspannung ist dagegen wenig beeinträchtigt und zeigt keine klare Vorzugsrichtung. Nur Solarzellen, welche einen besonders schlechten Füllfaktor haben, was in diesem Fall durch hohe Leckströme verursacht wird, zeigen auch geringere Leerlaufspannungen. Mitteln über mehrere Pixel einer Probe (Pixel weisen sich durch einen identischen Aufbau aus) war nicht möglich, da die meisten Pixel Kurzschlüsse oder hohe Leckströme aufweisen. Dies ist eines der Hauptprobleme bei der Integration von Metall-Nanopartikeln in Solarzellen. Der Ausheizprozess der Goldschichten führt zu einer Änderung der Resonanz, was mit der Umordnung der Goldschicht zu Partikeln verbunden ist. Dies beinhaltet, dass die Metallatome bei diesen Temperaturen mobil sind und deshalb auch beim Ausheizprozess der Hil1.3-Schicht wandern können. Naheliegend ist, dass Metallatome durch die Hil1.3-Schicht migrieren und dabei Leckpfade ausbilden, welche zu den erhöhten Leckströmen in den Solarzellen führen. Zudem können am Kontakt zwischen Metall und Donor Exzitonen ausgelöscht (engl. "quenching") werden, d. h. Exzitonen zerfallen nicht-strahlend und tragen somit nicht zum Kurzschlussstrom der Solarzelle bei. Wie Kapitel 5.3 zeigt, kann damit auch das Absinken der Leerlaufspannung erklärt werden. Der Ursprung der Verluste im Kurzschlussstrom wird deutlich an den IPCE-Messungen in den Abbildungen 8.37 c und 8.37 d, wobei vor allem anhand der relativen IPCE-Änderung ($(\text{IPCE}(\text{Ref.}) - \text{IPCE}(\text{Probe}))/\text{IPCE}(\text{Ref.}) = \Delta\text{IPCE}/\text{IPCE}(\text{Ref.})$) Werte im Vergleich zur Referenz (positive Werte entsprechen Verlusten) klar wird, wo die Verluste ihren Ursprung haben. Ein Abnehmen der IPCE über den gesamten Wellenlängenbereich stammt tendenziell von Exzitonen-Auslöschung an Metall-Donator-Grenzflächen migrierter Gold-Atome, wohingegen das Auftreten eines Peaks im Bereich der Plasmonenresonanz (siehe Abbildung 8.34 a und 8.35 b) eher auf parasitäre Absorption durch das lokalisierte Oberflächenplasmon schließen lässt. In diesem Fall scheint die Anwesenheit des lokalisierten Oberflächenplasmons keinen Zugewinn für den Kurzschlussstrom zu bringen. Dies kann mehrere Ursachen haben.

Es kann die Kopplung durch die Distanz zwischen Partikel und Donor verhindert werden, wodurch das an Plasmonen absorbierte Licht für die Solarzelle verloren ist. Kommt es dennoch zu einer gewissen Kopplung und damit Erzeugung von Exzitonen, können diese wegen ihrer Nähe zur Grenzfläche zwischen Hil1.3 und Donor leicht an migrierten Metall-Atomen ausgelöscht werden. Auch die Exzitonen-Diffusionslänge ist für die Exzitonen, welche nah an der Hil1.3/Donor Grenzfläche erzeugt werden, ein Hindernis. Unter diesen Gesichtspunkten ist eine negative Auswirkung der Partikel auf die Solarzelle naheliegend. Die Molekülorientierung scheint auf die Auswirkungen des Oberflächenplasmons keinen Einfluss zu nehmen, da die Maximalverluste und deren Position in den Abbildungen 8.37 c und 8.37 d für beide Donor-Materialien ähnlich sind.

Um die Metallpartikel näher am Donormaterial zu platzieren und dennoch Exzitonen-Auslöschung an ihnen zu verhindern, wurden die Goldpartikel auf den Hil1.3-Schichten erzeugt und danach mit dem Exzitonenblocker α -NPD bedeckt (Aufbau siehe Abbildung 8.36 b). Somit sind die Partikel nur noch durch die Schichtdicke des Blockers vom Donor-Material getrennt. Nach dem Aufbringen des Blockers gibt es zudem keinen Ausheizprozess, wodurch die erhöhte Migration der Metall-Atome unterbunden wird. Die

(a) j - V -Kennlinie, Donor: DIP(b) j - V -Kennlinie, Donor: DBP

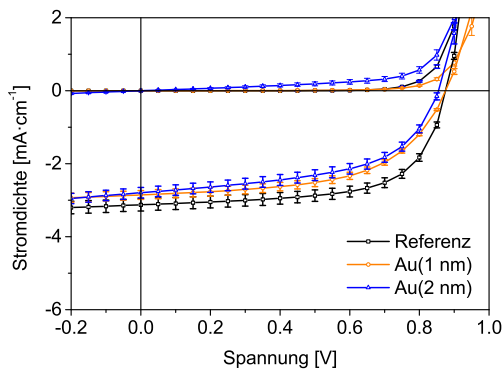
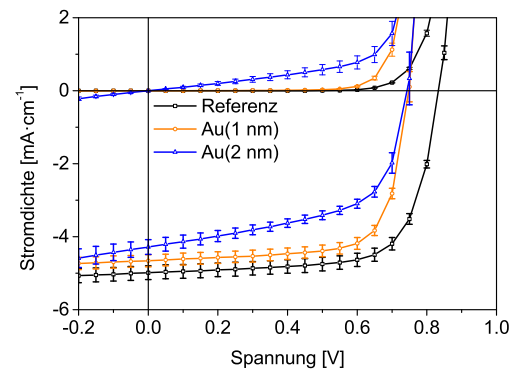
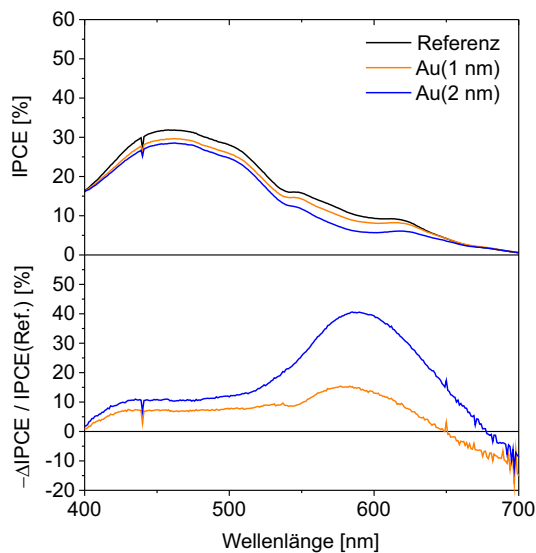
(c) IPCE und relative IPCE-Änderung, Donor: DIP



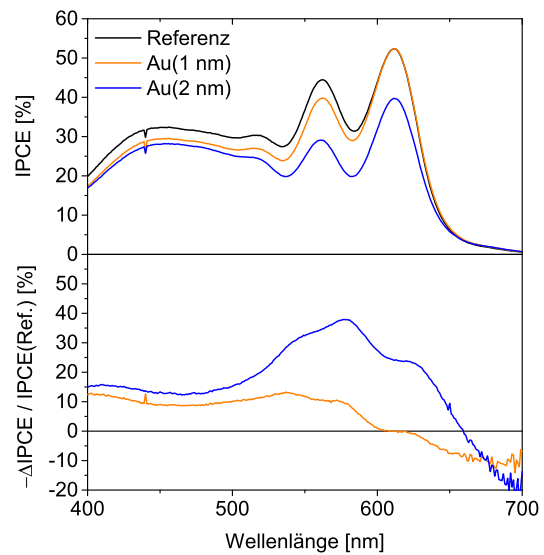
(d) IPCE und relative IPCE-Änderung, Donor: DBP

Abbildung 8.37: j - V -Kennlinien von organischen Solarzellen wie im Aufbau in Abbildung 8.36 a mit Donor DIP a) und DBP b). In c) und d) sind die dazugehörigen IPCE Messungen aufgetragen und die relativen IPCE-Änderungen

j - V -Kennlinien sind in den Abbildungen 8.38 a und 8.38 b dargestellt. Sie weisen einen höheren Kurzschlussstrom auf, als die Solarzellen des zuvor gezeigten Aufbaus. Zudem waren sie deutlich besser reproduzierbar, wie man an den Fehlerbalken erkennt, welche über 4 Pixel gemittelt sind. Hohe Leckströme sind jedoch auch hier zu erkennen, vor allem bei den Bauteilen mit DBP als Donor. Auch hier scheint Gold an die Oberfläche von α -NPD zu migrieren und Leckpfade zu erzeugen. Eine dickere Blocker-Schicht könnte Abhilfe schaffen. In den relativen IPCE-Änderungen sind zudem Anzeichen von Exzitonen-Auslöschung an Metall-Grenzflächen zu erkennen, welche sich auch hier durch

(a) j - V -Kennlinie, Donor: DIP(b) j - V -Kennlinie, Donor: DBP

(c) IPCE und relative IPCE-Änderung, Donor: DIP



(d) IPCE und relative IPCE-Änderung, Donor: DBP

Abbildung 8.38: j - V -Kennlinien von organischen Solarzellen wie im Aufbau in Abbildung 8.36 b mit Donor DIP a) und DBP b). In c) und d) sind die dazugehörigen IPCE Messungen aufgetragen und die relative IPCE-Änderung

einen negativen Beitrag über den gesamten spektralen Bereich auswirkt. Auch die starke Verringerung der Leerlaufspannung spricht für hohe Verluste durch nicht-strahlende Rekombination im Bauteil, speziell an der Grenzfläche zwischen Donor und migriertem Gold. Eine Verstärkung im Bereich des Plasmons konnte auch in diesem Schichtaufbau nicht erreicht werden, wobei der Abstand zum Donor-Material in diesem Fall nicht als Hindernis in Frage kommt. Geringe Exzitonendiffusionslängen könnten auch hier ein Grund sein. Eine weitere Verbesserung des Schichtaufbaus wäre deshalb eine Mischschicht aus Donor und Akzeptor anstelle des planaren Aufbaus der Solarzelle. Eine

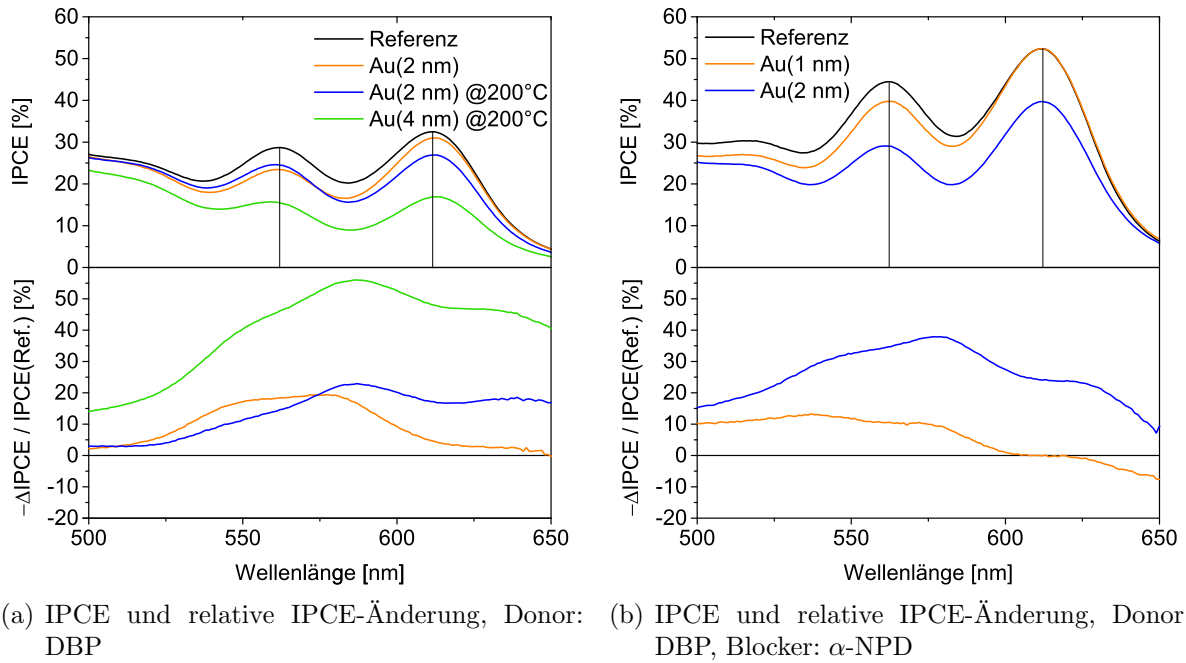


Abbildung 8.39: a) Bildausschnitt aus Abbildung 8.37 d und b) aus Abbildung 8.38 d mit eingezeichneter Position der Peaks der Referenzzellen zum Vergleich der Peakpositionen.

weitere mögliche Erklärung ist schlechte Kopplung zwischen lokalisiertem Oberflächenplasmon und Exziton. Im Falle, dass eine Kopplung zustande kommt, könnten auch die starken Verluste durch Absorption des Plasmons und nicht-strahlende Rekombination überwiegen und so die positiven Effekte überkompensieren. In den vorliegenden Messungen ist dies jedoch schwer zu trennen. Ein möglicher Hinweis auf Kopplung und einen gewissen positiven Effekt auf die IPCE könnte sich jedoch im Bereich hoher Wellenlängen abzeichnen, in dem die Absorption von Donor und Akzeptor sehr klein ist und die relative IPCE-Änderung positive Werte annimmt. Ein solcher Zugewinn wäre im Bereich geringer Absorption zudem sehr viel wahrscheinlicher zu beobachten, da in Bereichen, in denen nahezu alle Photonen durch die Absorber absorbiert werden, ein Umweg über das Oberflächenplasmon schwerlich zu einer Verbesserung führen kann. Vorsicht ist dabei geboten, da die relativen Werte stark schwanken. Dennoch zeichnet sich der positive Effekt für alle gezeigten Zellen ab und macht damit eine Kopplung zwischen lokalisiertem Oberflächenplasmon und Exziton sehr wahrscheinlich. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der positive Effekt bei den Zellen mit DBP als Donor bei kleineren Wellenlängen einsetzt und zudem stärker ausgeprägt ist. Dies würde dafür sprechen, dass die Kopplung zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonen und liegenden Molekülen stärker ausgeprägt ist als für stehende Moleküle.

Eine weitere Beobachtung an den relativen IPCE-Änderungen der DBP-Proben ist die Struktur im Bereich der parasitären Absorption. Diese Struktur scheint von den Peaks, wie sie in der Absorption von DBP auftauchen (siehe Abbildung 3.3), herzurühren. Da-

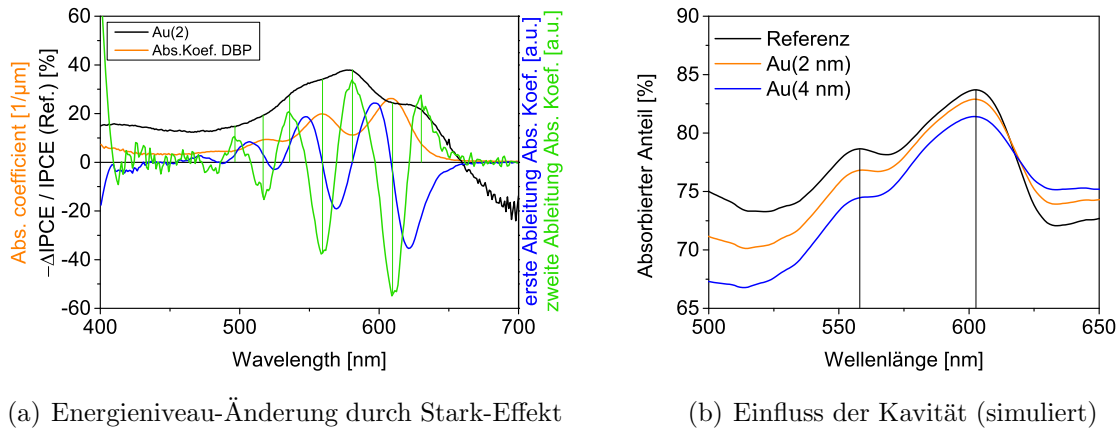


Abbildung 8.40: a) Relative IPCE-Änderung der Solarzelle mit Donor DBP, Blocker α -NPD und Nanopartikeln aus einer 2 nm Gold-Schicht und Absorptionskoeffizient mit erster und zweiter Ableitung (geglättete Kurven) von DBP. Die Übereinstimmung der Peak-Positionen mit der zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten weist auf die Verschiebung der Energieniveaus von DBP durch das große elektrische Feld der lokalisierten Oberflächenplasmonen hin. b) Simulierte Absorption der Solarzelle mit Aufbau wie in Abbildung 8.36 a und glatten Gold-Schichten. Es ist keine Verschiebung der Peaks durch die Änderung der Kavität zu erkennen.

bei sollten sich Verluste durch die nicht-strahlende Rekombination sowie die parasitäre Absorption gleichmäßig auf die Wellenlängen auswirken und somit ein breites Maximum durch das lokalisierte Oberflächenplasmon in der relativen IPCE-Änderung hervorrufen. Betrachtet man die Positionen der IPCE-Peaks im Detail (siehe Abbildung 8.39), erkennt man, dass sich die Peaks der Proben mit Goldpartikeln im Vergleich zur Referenzprobe im Fall des ersten kurzwelligen Peaks zu kleineren Wellenlängen verschieben. Beim zweiten Peak dagegen verschieben sie sich leicht zu größeren Wellenlängen (siehe auch Referenz²²⁹). Dies könnte auf den quadratischen Stark-Effekt zurückgeführt werden, wobei das externe elektrische Feld ein elektrisches Dipolmoment im Molekül induziert und somit zu einer Verschiebung der Energieniveaus führt. Daraus kann eine Verschiebung der Absorptionspeaks entstehen und somit auch der Peaks in den IPCE-Kurven. Nachweisbar wird dies durch den Vergleich der relativen IPCE-Änderung mit der ersten und zweiten Ableitung des Absorptionskoeffizienten von DBP (siehe Abbildung 8.40 a). Dies leitet sich aus der Stark-Verschiebung der Übergangsenergie unter Verwendung der Störungstheorie zweiter Ordnung $\Delta E = -\Delta\mu \cdot \vec{F} - [1/2]\langle\Delta\vec{p}\rangle F^2$ und der Taylor-Entwicklung des Absorptionskoeffizienten durch diese Energie-Verschiebung $\Delta\alpha = \alpha'\Delta E + [\alpha''/2](\Delta E)^2$ her, wobei $\Delta\mu$ der Unterschied zwischen den Dipolmomenten im angeregten und Grundzustand, $\langle\Delta\vec{p}\rangle$ der mittlere Unterschied der Polierbarkeitstensoren von angeregtem und Grundzustand und F das anliegende elektrische Feld ist. Mittelt man über zufällig verteilte Moleküle/Kristallite, fallen lineare Terme in F weg und es ergibt sich für $\Delta\alpha$:^{230, 231}

$$\Delta\alpha = \left[-\frac{1}{2}\langle\Delta\vec{p}\rangle\alpha' + \frac{1}{6}(\Delta\mu)^2\alpha'' \right] F^2 . \quad (8.63)$$

Die Änderung der Polarisierbarkeit und somit ein Einfluss der ersten Ableitung ist in allen Systemen durch die Änderung der Elektronenkonfiguration in den Molekülen vom Grund- in den angeregten Zustand vorhanden. Da die räumliche Aufspaltung von Elektron und Loch in Frenkel-Exzitonen sehr gering ist, wird davon ausgegangen, dass der erste Term und somit der Einfluss durch die erste Ableitung dominiert. Erst bei großen Dipolmomenten, z. B. im Fall von Ladungstransferzuständen, kann der zweite Term dominieren und somit eine Verschiebung mit der zweiten Ableitung erklären.

Beim Vergleich zwischen relativer IPCE-Änderung und den Ableitungen des Absorptionskoeffizienten von DBP in Abbildung 8.40 a) fällt jedoch auf, dass die Peak-Positionen der negativen relativen IPCE-Änderung mit denen der zweiten Ableitung zusammenfallen. Da es sich im betroffenen Bereich jedoch nicht um Ladungstransfer-Übergänge handelt, ist dieses Verhalten ungewöhnlich. Allerdings wurde dies auch schon an anderen Molekülen beobachtet.²³⁰ Generell sind zur Beobachtung des Stark-Effekts sehr große elektrische Felder notwendig, welche, wie in Kapitel 8.4.1 beschrieben, bei lokalisierten Oberflächenplasmonen auftreten.

Eine Verschiebung der Peaks durch Änderung der Kavität mit Einbringen einer dünnen Gold-Schicht scheint keine Erklärung zu liefern. Dazu wurde die Solarzelle mit dem Aufbau aus Abbildung 8.36 a simuliert und eine glatte Gold-Schicht angenommen (siehe Abbildung 8.40 b). Es ist eine deutliche Änderung durch die Beeinflussung der Kavität zu erkennen. Mit zunehmender Gold-Schichtdicke sinkt der absorbierte Lichtanteil für kleinere Wellenlängen als ca. 620 nm und nimmt darüber zu. Die Position der Peaks verändert sich jedoch nicht.

Zusammenfassend zeigt dieses Kapitel, wie sich metallische Nanopartikel in eine Solarzelle integrieren lassen. Die Resonanzfrequenz der Gold-Partikel liegt im sichtbaren Bereich, speziell bei Wellenlängen der Hauptabsorption der Solarzelle. Dabei bilden Leckpfade, die voraussichtlich durch Diffusion von Goldpartikeln entstehen, den Hauptverlustkanal. Dies führt im Gesamten zu einer negativen Auswirkung auf die Solarzelle. Dennoch deutet sich im Bereich niedriger Absorption durch Donor und Akzeptor ein positiver Effekt durch die lokalisierten Oberflächenplasmonen an. Durch einen verbesserten Schichtaufbau, wie der Erhöhung der Blocker-Schichtdicke (zur Eindämmung der Leckpfade) und der Mischung von Donor und Akzeptor (zur Überwindung der Exzitonendiffusionslänge) könnten weitere Fortschritte gemacht werden. Zudem wäre die Verschiebung der Resonanzfrequenz der Nanopartikel zu Wellenlängen, in denen die Absorption der Solarzelle gering ist, eine weitere Möglichkeit positive Auswirkungen zu verstärken.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf den Verlusten, die in organischen Solarzellen zu einer Reduktion des Wirkungsgrads führen. Dazu wird zu Beginn das theoretische Limit für organische Solarzellen hergeleitet, welches einen guten Einblick auf die thermodynamischen Obergrenzen der Kenngrößen einer organischen Solarzelle zulässt. Es können für eine bestimmte Kombination von Donor und Akzeptor die Verluste in jeder charakteristischen Größe abgeschätzt und Konzepte für die Verbesserung erarbeitet werden. Verluste in der Leerlaufspannung stammen aus strahlender und nicht-strahlender Rekombination, wobei die strahlenden Verluste thermodynamisch nicht zu verhindern sind. Doch auch die nicht-strahlende Rekombination fällt in den allermeisten Materialkombinationen ähnlich stark aus,¹⁴³ wodurch eine Verbesserung nur in geringem Maße möglich ist. In den vorgestellten DIP/C₆₀ Solarzellen ist zudem der Kurzschlussstrom der Hauptverlustkanal, weshalb mit unterschiedlichen Herangehensweisen versucht wurde, diesen zu erhöhen und den Ursprung der Verluste zu ermitteln. Durch die Oberflächen- und Volumenanalyse konnte der Einfluss der Morphologie in planaren und hybriden Planar-Mischsystemen auf die Kenngrößen der DIP/C₆₀ Solarzelle identifiziert werden und das Wachstumsverhalten während der Herstellung nachvollzogen werden. Mit dem Einsatz eines DIP-Derivats (DBP), der Verwendung von C₇₀ statt C₆₀ und der Integration eines Exzitonen-Blockers zwischen Donor und Anode, konnte ohne Veränderung der für das modifizierte Shockley-Queisser Limit wichtigen Größen E_g und E_{CT} , eine erhebliche Erhöhung des Kurzschlussstroms erreicht werden. Des Weiteren wurde versucht, mit Hilfe von Gitterstrukturen, semi-transparenten Metallelektroden und metallischen Nanopartikeln, die Anregung von Oberflächenplasmonen zur Erhöhung des Kurzschlussstroms zu nutzen. Der Einfluss von Oberflächenplasmonen auf die Molekülorientierung wurde anhand zweier Donor-Materialien überprüft. Dazu wurde ein Vergleich zwischen nahezu stehenden (DIP) und bevorzugt liegenden Molekülen (DBP) herangezogen.

Modifizierte Shockley-Queisser Theorie

Die Modifikation des Shockley-Queisser Limits zur Anpassung der Theorie an Donor/Akzeptor-Solarzellen, zeigt das Potential von organischen Solarzellen. Es wird ersichtlich, dass für geringe HOMO-HOMO- bzw. LUMO-LUMO-Abstände von ca. 0,1 eV, welche für die Dissoziation der Exzitonen an der Donor/Akzeptor-Grenzfläche ausreichen, und Betrieb bei Raumtemperatur sogar Wirkungsgrade im Bereich anorganischer Solarzellen möglich sind. Ist der HOMO-HOMO- bzw. LUMO-LUMO-Abstand größer, wird das theoretische Limit für die jeweilige Materialkombination jedoch reduziert. Mit den Abständen der HOMO- bzw. LUMO-Level ΔE (je nachdem, ob der Donor oder Akzeptor eine kleinere Bandlücke E_g aufweist) lässt sich über den einfachen Zusammenhang $\Delta E = E_g - E_{CT}$ auf die Ladungstransferenergie E_{CT} schließen. Diese Größe ist mit Hilfe temperaturabhängiger Messungen der Leerlaufspannung zugänglich und gibt damit Aufschluss über die Lage der Energieniveaus von Donor und Akzeptor zueinander. Auf dieser Grundlage lassen sich Überlegungen zur Anpassung geeigneter, zukünftiger Materialien für die organische Photovoltaik anstellen. Durch die modifizierte Shockley-Queisser-Theorie lassen sich jedoch auch die Limits der Kenngrößen abschätzen, wobei im Fall der DIP/C₆₀ Solarzelle ersichtlich wird, dass der Hauptverlustkanal der geringe Kurzschlussstrom ist. Dies liegt an den nahezu senkrecht stehenden Übergangsdipolmomenten von DIP, welche bei direktem Lichteinfall ungünstig für die Absorption orientiert sind. Dennoch bietet DIP wegen seiner hohen Kristallinität Vorteile, wie eine große Exzitonendiffusionslänge. Dadurch können nahezu alle Exzitonen die Donor/Akzeptor-Grenzfläche erreichen. Außerdem führt die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit zu sehr hohen Füllfaktoren von bis zu 74%, was nahe an das theoretische Limit heran reicht.

Morphologischer Einfluss auf die Kenngrößen der DIP/C₆₀ Solarzelle

Durch die Analyse der Morphologie und Struktur auf unterschiedlich geheizten Substraten konnte ein Bild über das Wachstum von aufeinander liegenden und gemischten Schichten aus DIP und C₆₀ erstellt werden. Dabei nimmt die laterale Strukturgröße von DIP mit steigender Substrattemperatur während der DIP-Abscheidung zu. Die vertikale Komponente bleibt erhalten und zeigt eine Kristallisation durch die gesamte Schichtdicke. Auf Proben mit nominell gleicher DIP-Schichtdicke, aber unterschiedlichen Substrattemperaturen zeigt darauf abgeschiedenes C₆₀ bei Raumtemperatur immer das gleiche Wachstum. Der Einfluss auf die Kenngrößen der daraus hergestellten Solarzellen ist innerhalb des Fehlers nicht zu ermitteln. Das liegt vor allem daran, dass sich die laterale Kristallisation nicht auf die vertikalen Transporteigenschaften, welche für die Solarzelle relevant sind, auswirkt. Wird das Substrat auch während der C₆₀-Abscheidung geheizt, ändert sich die Struktur beider Schichten. Unter diesen Herstellungsbedingungen scheint C₆₀ zu einer Rekristallisation von DIP zu führen, wobei die laterale Größe der DIP-Kristallite abnimmt. Im Gegensatz dazu verdoppelt sich die vertikale Domänengröße von C₆₀. Zudem scheint C₆₀ während des Reorganisationsprozesses in die DIP-Schicht einzudiffundieren, was zur Ausbildung von Leckpfaden führt und eine Art Mischung

beider Materialien verursacht. Tendenziell verändern sich die Solarzellen-Kenngrößen zu denen einer Mischschicht, was sich durch einen leicht erhöhten Kurzschlussstrom und geringeren Füllfaktor äußert. Bei gleichzeitigem Aufbringen der Mischschicht auf ein geheiztes Substrat zeigt sich eine starke Phasenseparation zwischen DIP und C_{60} , was zu weit größeren lateralen Strukturen führt, als im Fall der reinen DIP-Schicht auf einem geheizten Substrat. Die Morphologie ähnelt einem schwammartigen DIP-Gerüst, in welches C_{60} in kleinen Domänen eingebaut ist. Die Ausbildung von Leckpfaden wird in dieser Struktur durch separate dünne Zuleitungsschichten aus DIP und C_{60} verhindert. Dennoch nimmt wie im Fall der komplett geheizten planaren Solarzelle der Füllfaktor ab. In diesem Fall liegt es an eingeschlossenen Materialinseln im jeweils anderen Material, welche als Fallen für Ladungsträger wirken und dadurch das intrinsische Feld verringern. Der Wirkungsgrad von planarer und gemischter Solarzelle bleibt nahezu gleich, wobei sich die Leerlaufspannung durch den Wechsel in der Morphologie nur wenig verändert. Verluste und Zugewinne in Kurzschlussstrom und Füllfaktor heben sich in etwa auf.

Kurzschlussstromerhöhung durch Blocker und verwandte Absorber

Ausgehend von planaren DIP/ C_{60} Solarzellen, konnte durch den Einsatz eines DIP-Derivats (DBP) die Absorption des Donors deutlich erhöht werden. Dabei spielt die günstigere Orientierung der DBP-Moleküle für direkten Lichteinfall die zentrale Rolle. Da sich die Lage des HOMOs nicht nennenswert verändert und die relevante Bandlücke für die theoretische Berechnung gleich bleibt, findet eine Erhöhung des Photostroms und des Wirkungsgrads innerhalb derselben oberen Grenzen statt, wie im Fall des DIP-Donors. Eine weitere Steigerung konnte durch das Einfügen eines Exzitonen-Blockers (α -NPD) zwischen Anode und Donor erreicht werden. Anhand der IPCE-Messungen ließ sich feststellen, dass die Erhöhung des Kurzschlussstroms auf die Donor-Seite zurückgeführt werden kann. Da der restliche Aufbau im Schichtstapel gleich blieb, kommt als Ursache für die Verbesserung nur die exzitonen-blockende Wirkung von α -NPD in Frage. Ebenso wie im Fall des Donors wurde außerdem der Akzeptor C_{60} mit dem stärker absorbierenden C_{70} ersetzt. Auch dies führt zu einer geringen Verbesserung des Kurzschlussstroms. Allerdings fällt diese weit schwächer aus als beim Ersetzen des Donors oder dem Einfügen des Blockers, da ein Teil des in zuvor DBP absorbierten Lichts nun in C_{70} absorbiert wird. Durch Exzitonen-Verluste in C_{70} oder der Kathoden/ C_{70} -Grenzfläche verringert sich die maximale IPCE im Bereich der DBP-Absorption. Um einen Faktor 1,8 steigt der Kurzschlussstrom beim Wechsel von planarer zu hybrider planar-gemischter Architektur. Damit wird eine Kurzschlussstromdichte von $11,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ erreicht, was einer Erhöhung um den Faktor 3,5 zu den ursprünglichen $3,2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ in der DIP/ C_{60} Solarzelle entspricht. Durch leichte Verluste in V_{OC} und FF kommt es somit zu einer knappen Verdreifachung des Wirkungsgrads von 2,0% auf 5,8%.

Oberflächenplasmonen zur Kurzschlussstrom-Erhöhung

Propagierende Oberflächenplasmonen spielen für gewöhnliche organische Solarzellen im Normalfall keine Rolle, da ihre direkte Anregung durch Licht aufgrund der Lage der Dispersionsrelation nicht erlaubt ist. Erst durch Prismen- oder Gitter-Kopplung, können propagierende Oberflächenplasmonen auf ausgedehnten Metallfilmen in Solarzellen mit spezieller Geometrie angeregt werden. Lokalisierte Oberflächenplasmonen setzen metallische Nanopartikel im Subwellenlängenbereich voraus, wobei sie keiner weiteren Kopplung bedürfen und direkt durch einfallendes Licht angeregt werden können. In semitransparenten Solarzellen mit dünnen Silber-Deckelektroden konnte der Einfluss von propagierenden Oberflächenplasmonen auf glatten Metallelektroden abhängig von der Orientierung des angrenzenden Donor-Materials nachgewiesen werden. Dazu wurde an winkelabhängigen Laser-Messungen gezeigt, dass im Bereich der Plasmonen-Resonanz der Kurzschlussstrom der Solarzelle mit DIP-Donor (stehende Orientierung) zunimmt, wohingegen ein Energieübertrag auf liegende Donor-Moleküle (DBP) ausbleibt. Da eine Anregung des Oberflächenplasmons jedoch nur durch Prismen-Kopplung möglich wird, ist die Anwendungsrelevanz gering. Durch Integration eines Gitters in die Solarzelle sollte zudem nachgewiesen werden, dass auch eine Kopplung über Gitterstrukturen möglich ist und damit das Prisma vermieden werden kann. Da in zahlreichen Versuchen jedoch das Problem mit Kurzschlüssen nicht beseitigt werden konnte, war ein Nachweis in der Solarzelle nicht möglich. Die Möglichkeit der Anregung von Oberflächenplasmonen an diesen, durch Nanokugel-Lithografie hergestellten, Gittern konnte an optischen Messungen jedoch bestätigt werden. Solarzellen mit integrierten Metall-Nanopartikeln zeigten eine ähnlich starke Anfälligkeit auf Kurzschlüsse. Erst durch die Integration einer Exzitonenblocker-Schicht konnten diese Verluste verringert werden. Im Allgemeinen konnte auch mit lokalisierten Oberflächenplasmonen keine Verbesserung der Solarzelle erzielt werden. Dennoch gibt es Hinweise, dass im Wellenlängen-Bereich geringer Absorption der Solarzelle ein erhöhter Kurzschlussstrom auftritt, welcher durch die Kopplung von Oberflächenplasmonen an Exzitonen erklärt werden könnte. Dass im Bereich guter Absorption der Solarzelle und ebenfalls starker Plasmonen-Anregung kein positiver Einfluss entsteht, kann auf zwei konkurrierende Effekte zurückgeführt werden. Dabei geht das vom Plasmon absorbierte Licht für Absorption durch Donor und Akzeptor verloren, ein Teil kann jedoch durch Kopplung an Exzitonen zurück gewonnen werden. Im Gesamten überwiegt jedoch die parasitäre Absorption des Oberflächenplasmons. Um dies zu umgehen, wäre eine Verschiebung der Oberflächenplasmon-Resonanz in Bereiche schwacher Absorption der Solarzelle nötig. Da die hier hergestellten Nanopartikel jedoch nur schwer in der Größe beeinflussbar sind, wäre auch eine Wahl anderer Absorber möglich, welche in diesem Wellenlängenbereich nur wenig absorbieren.

Ausblick

Alle verwendeten Materialkombinationen bewegen sich in einem festen Parametersatz für das theoretische Limit, d. h. E_g , E_{CT} und α_{CT} sind gleich, oder zumindest in einem

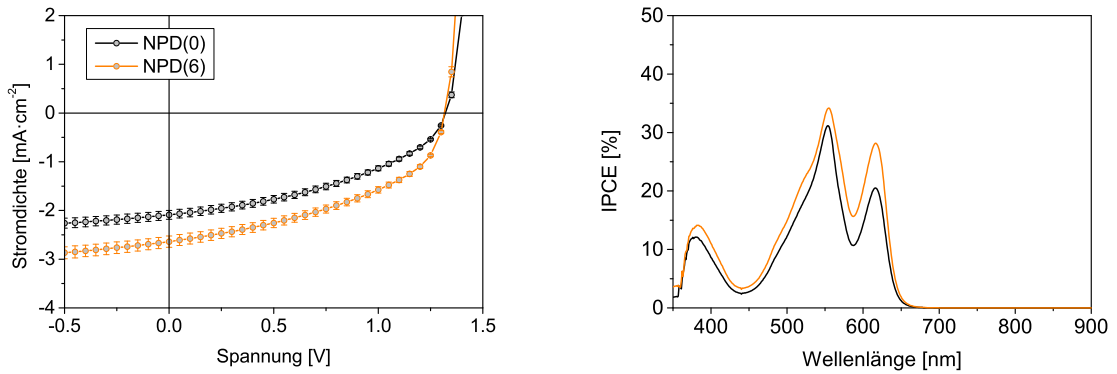


Abbildung 9.1: a) j - V -Kennlinien und b) IPCE-Messungen der Solarzellen mit Donor DBP und Akzeptor ZCl mit und ohne Exzitonen-Blocker α -NPD in planarer Architektur. Die genauen Zahlenwerte der charakteristischen Größen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt.

Bereich, durch den sich keine relevanten Unterschiede in den Obergrenzen der charakteristischen Größen ergeben. Dies ist interessant, um Verluste in den Grenzen eines speziellen Parametersatzes zu untersuchen und zu verstehen. Um den Wirkungsgrad zu steigern, ist man jedoch nicht darauf beschränkt. Eine Größe, die durch die Wahl der Materialien bisher nicht beeinflusst wurde, ist die Leerlaufspannung. Auch sie kann, durch die Wahl anderer Absorber und der damit einhergehenden Änderung von E_{CT} , erhöht werden. Selbst in einem gleichbleibenden Paar aus Donor und Akzeptor kann, durch Einbringen eines Grenzflächendipols zwischen den beiden Absorbern, die Leerlaufspannung manipuliert werden.^{232, 233}

Weitere Versuche mit einem Zink-chlor-dipyrrin (ZCl), welches als Akzeptor fungiert, zeigen in Kombination mit dem Donor DBP eine starke Erhöhung von V_{OC} (siehe Abbildung 9.1 a und Tabelle 9.1) von ca. 0,9 V in DBP/ C_{60} - zu etwas mehr als 1,3 V in DBP/ZCl-Solarzellen. ZCl fand bisher Anwendung als Absorptionsverstärker in C_{60} .²³⁴ Da es sich bei ZCl um einen sehr schmalbandigen Absorber handelt, was auch in der IPCE zu erkennen ist (siehe Abbildung 9.1 b) und zu einer sehr geringen Kurzschlussstromdichte führt, ist er als alleiniger Akzeptor nicht ideal geeignet. Der Peak bei 550 nm Wellenlänge stammt hauptsächlich aus der Absorption von ZCl. Dem ist allerdings der Peak der ersten vibronischen Anregung des ersten elektrischen Übergangs von DBP überlagert, weshalb sich schwer trennen lässt, wie viel den einzelnen Materialien zuzuschreiben ist. Ein weiterer Grund für die geringe Kurzschlussstromdichte ist die nicht ideale Ausnutzung der Kavität, welche aus der Verwendung von lediglich 20 nm ZCl resultiert. Eine größere Schichtdicke ist wegen der Amorphizität von ZCl und der damit verbundenen schlechten Ladungsträgerbeweglichkeit und Exzitonendiffusionslänge jedoch nicht förderlich. Um dies zu verbessern, wäre die Integration eines geeigneten Elektronenleiters von Nöten. Eine Verbesserung kann zudem wieder durch den Einsatz von α -NPD auf der Anoden-Seite erreicht werden (siehe Abbildung 9.1 a).

Die Erhöhung der Leerlaufspannung kann zunächst einem größeren E_{CT} zugeschrieben

Blocker ([nm])	Donor ([nm])	Akzeptor ([nm])	j_{SC} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]	FF [%]	η [%]
-	DBP(20)	ZCl(20)	2,1	1,32	42	1,2
α -NPD(6)	DBP(20)	ZCl(20)	2,6	1,31	45	1,6

Tabelle 9.1: Kenngrößen der Solarzellen mit Donor DBP und Akzeptor ZCl mit und ohne Exzitonen-Blocker α -NPD.

werden. Das würde in diesem Fall einem höher liegenden LUMO-Level von ZCl gegenüber C₆₀ entsprechen. Bei ersten Untersuchungen, zeigt sich in UPS-Messungen jedoch, dass das LUMO von ZCl nicht entsprechend der V_{OC} Erhöhung zu kleineren Energien schiebt. Aus optischen Messungen deutet, nach dem jetzigen Stand, einiges darauf hin, dass sich ein symmetriebrechender Ladungstransferzustand in ZCl-Molekülen ausbildet,²³⁵ welcher die Dissoziation der Exzitonen auf ZCl-Moleküle beschränkt. Der Beitrag bei ca. 610 nm in der IPCE-Messung (siehe 9.1 b), welcher aus der DBP-Absorption stammt, ist dadurch jedoch nicht erklärt, da ein Energietransfer von DBP auf ZCl wegen der größeren Energielücke von ZCl energetisch nicht möglich ist. Eine Erklärung für das erhöhte V_{OC} könnte deshalb auch die Ausbildung eines Grenzflächendipols in der ersten Lage von ZCl sein.

Literaturverzeichnis

- ¹ <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Erneuerbare-Energien/erneuerbare-energien-auf-einen-blick.html>, 11.08.2014.
- ² AG Energiebilanz, Stand: Dezember 2013.
- ³ <http://www.bmbf.de/de/17848.php>, 11.08.2014.
- ⁴ <http://www.nrel.gov/ncpv/>, heruntergeladen am 19.03.2014.
- ⁵ http://www.heliatek.com/newscenter/latest_news/heliatek-erzielt-effizienzrekord-mit-40-transparenten-organischen-solarzellen, 11.08.2014.
- ⁶ Mark Gruber. Morphologische und elektrische Charakterisierung von organischen Solarzellen auf der Basis von Diindenoperylen und C₆₀. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2010.
- ⁷ M. Schwörer and H. C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, 2005.
- ⁸ V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical Review Letters*, 93(8):086602, 2004.
- ⁹ B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans, and J. Poortmans. Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 15(8):659–676, 2007.
- ¹⁰ P. I. Djurovich, E. I. Mayo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Organic Electronics*, 10(3):515–520, 2009.
- ¹¹ T. Stübinger and W. Brütting. Exciton diffusion and optical interference in organic donor-acceptor photovoltaic cells. *Journal of Applied Physics*, 90(7):3632–3641, 2001.
- ¹² K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts. Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex. *Journal of the American Chemical Society*, 107(5):1431–1432, 1985.

- ¹³ M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, M. Förtsch, and H.-B. Bürgi. Facial tris cyclometalated rhodium(3+) and iridium(3+) complexes: their synthesis, structure, and optical spectroscopic properties. *Inorganic Chemistry*, 33(3):545–550, 1994.
- ¹⁴ M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, 75(1):4–6, 1999.
- ¹⁵ J. Frischeisen, B. J. Scholz, B. J. Arndt, T. D. Schmidt, R. Gehlhaar, C. Adachi, and W. Brütting. Strategies for light extraction from surface plasmons in organic light-emitting diodes. *Journal of Photonics for Energy*, 1(1):011004, 2011.
- ¹⁶ D. S. Setz, T. D. Schmidt, M. Flämmich, S. Nowy, J. Frischeisen, B. C. Krummacher, T. Dobbertin, K. Heuser, D. Michaelis, N. Danz, W. Brütting, and A. Winnacker. Comprehensive efficiency analysis of organic light-emitting devices. *Journal of Photonics for Energy*, 1(1):011006, 2011.
- ¹⁷ Y. Kajii, T. Nakagawa, S. Suzuki, Y. Achiba, K. Obi, and K. Shibuya. Transient absorption, lifetime and relaxation of C_{60} in the triplet state. *Chemical Physics Letters*, 181(2-3):100–104, 1991.
- ¹⁸ H. Kallmann and M. Pope. Photovoltaic Effect in Organic Crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 30(2):585–586, 1959.
- ¹⁹ C. W. Tang and A. C. Albrecht. Photovoltaic effects of metal–chlorophyll-a–metal sandwich cells. *The Journal of Chemical Physics*, 62(6):2139–2149, 1975.
- ²⁰ C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- ²¹ H. Riel, W. Brütting, T. Beierlein, E. Haskal, P. Müller, and W. Rieß. Influence of space charges on the current-voltage characteristic of organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 111-112:303–306, 2000.
- ²² W. Riess, H. Riel, T. Beierlein, W. Brütting, P. Müller, and P. F. Seidler. Influence of trapped and interfacial charges in organic multilayer light-emitting devices. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):77–88, 2001.
- ²³ T. Stübinger and W. Brütting. Photocurrent spectra of bilayers and blends of the organic donor-acceptor system CuPc/ C_{60} . *Proceedings SPIE*, 4465:102–112, 2002.
- ²⁴ T. Schwieger, H. Peisert, M. S. Golden, M. Knupfer, and J. Fink. Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 66(15):155207, 2002.

- ²⁵ P. Sullivan, S. Heutz, S. M. Schultes, and T. S. Jones. Influence of codeposition on the performance of CuPc-C₆₀ heterojunction photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 84(7):1210–1212, 2004.
- ²⁶ A. Opitz, M. Bronner, W. Brütting, M. Himmerlich, J. A. Schaefer, and S. Krischok. Electronic properties of organic semiconductor blends: Ambipolar mixtures of phthalocyanine and fullerene. *Applied Physics Letters*, 90(21):212112, 2007.
- ²⁷ M. Kraus, S. Richler, A. Opitz, W. Brütting, S. Haas, T. Hasegawa, A. Hinderhofer, and F. Schreiber. High-mobility copper-phthalocyanine field-effect transistors with tetratetracontane passivation layer and organic metal contacts. *Journal of Applied Physics*, 107(9):094503, 2010.
- ²⁸ G. Dennler, M. C. Scharber, and C. J. Brabec. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 21(13):1323–1338, 2009.
- ²⁹ M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hörmann, A. Opitz, M. Stutzmann, and W. Brütting. Thermodynamic efficiency limit of molecular donor-Acceptor solar cells and its application to diindenoperylene/C₆₀-based planar heterojunction devices. *Advanced Energy Materials*, 2(9):1100–1108, 2012.
- ³⁰ K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher, and A. Salleo. Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces. *Nature Materials*, 13(1):63–68, 2014.
- ³¹ H. Hoppe and N. S. Sariciftci. Organic solar cells: An overview. *Journal of Materials Research*, 19(7):1924–1945, 2004.
- ³² C. N. Hoth, R. Steim, P. Schilinsky, S. A. Choulis, S. F. Tedde, O. Hayden, and C. J. Brabec. Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics. *Organic Electronics*, 10(4):587–593, 2009.
- ³³ C. Waldauf, M. C. Scharber, P. Schilinsky, J. A. Hauch, and C. J. Brabec. Physics of organic bulk heterojunction devices for photovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*, 99(10):104503, 2006.
- ³⁴ Standard IEC 60904-3, Measurement principles for terrestrial photovoltaic solar devices with reference spectral irradiance data, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
- ³⁵ V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. Accurate measurement and characterization of organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 16(15):2016–2023, 2006.

- ³⁶ W. Shockley and H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- ³⁷ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- ³⁸ P. Peumans, S. Uchida, and S. R. Forrest. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. *Nature*, 425(6954):158–162, 2003.
- ³⁹ C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 11(1):15–26, 2001.
- ⁴⁰ Julia Kraus. *Physics of molecular donor-acceptor solar cells - Correlation between interface morphology, energetics and device performance*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2013.
- ⁴¹ J. Xue, B. P. Rand, S. Uchida, and S. R. Forrest. A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell. *Advanced Materials*, 17(1):66–71, 2005.
- ⁴² M.-S. Kim, J.-S. Kim, J. C. Cho, M. Shtein, J. Kim, L. J. Guo, and J. Kim. Flexible conjugated polymer photovoltaic cells with controlled heterojunctions fabricated using nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 90(12):123113, 2007.
- ⁴³ F. Yang and S. R. Forrest. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells. *ACS Nano*, 2(5):1022–1032, 2008.
- ⁴⁴ D. Cheyns, K. Vasseur, C. Rolin, J. Genoe, J. Poortmans, and P. Heremans. Nanoimprinted semiconducting polymer films with 50 nm features and their application to organic heterojunction solar cells. *Nanotechnology*, 19(42):424016, 2008.
- ⁴⁵ W. Wiedemann, L. Sims, A. Abdellah, A. Exner, R. Meier, K. P. Musselman, J. L. MacManus-Driscoll, P. Müller-Buschbaum, G. Scarpa, P. Lugli, and L. Schmidt-Mende. Nanostructured interfaces in polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 96(26):263109, 2010.
- ⁴⁶ K. Robbie, M. J. Brett, and A. Lakhtakia. Chiral sculptured thin films. *Nature*, 384(6610):616–616, 1996.
- ⁴⁷ K. Robbie and M. J. Brett. Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3):1460–1465, 1997.
- ⁴⁸ J. G. V. Dijken, M. D. Fleischauer, and M. J. Brett. Solvent effects on ZnPc thin films and their role in fabrication of nanostructured organic solar cells. *Organic Electronics*, 12(12):2111–2119, 2011.

- ⁴⁹ Y. Zhou, T. Taima, T. Miyadera, T. Yamanari, M. Kitamura, K. Nakatsu, and Y. Yoshida. Glancing angle deposition of copper Iodide nanocrystals for efficient organic photovoltaics. *Nano Letters*, 12(8):4146–4152, 2012.
- ⁵⁰ S. Yu, A. Opitz, S. Grob, R. Resel, M. Oehzelt, W. Brütting, I. Salzmann, and N. Koch. Performance enhancement of diindenoperylene-based organic photovoltaic cells by nanocolumn-arrays. *Organic Electronics*, 15(10):2210–2217, 2014.
- ⁵¹ J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hörmann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch, and W. Brütting. Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 111(5):054509, 2012.
- ⁵² M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn. Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Applied Physics Letters*, 95(12):123301, 2009.
- ⁵³ D.-H. Lee, Y.-P. Liu, K.-H. Lee, H. Chae, and S. M. Cho. Effect of hole transporting materials in phosphorescent white polymer light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 11(3):427 – 433, 2010.
- ⁵⁴ A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Am-salem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn, and N. Koch. Correlation between interface energetics and open circuit voltage in organic photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 101(23):233301, 2012.
- ⁵⁵ D. Fujishima, H. Kanno, T. Kinoshita, E. Maruyama, M. Tanaka, M. Shirakawa, and K. Shibata. Organic thin-film solar cell employing a novel electron-donor material. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(6-7):1029–1032, 2009.
- ⁵⁶ Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, and A. Kahn. Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend. *Organic Electronics*, 11(11):1779–1785, 2010.
- ⁵⁷ Y. S. Jung, Y.-H. Hwang, A. Javey, and M. Pyo. PCBM-grafted MWNT for enhanced electron transport in polymer solar cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(3):A237–A240, 2011.
- ⁵⁸ G. Chen, D. Yokoyama, H. Sasabe, Z. Hong, Y. Yang, and J. Kido. Optical and electrical properties of a squaraine dye in photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 101(8):083904, 2012.
- ⁵⁹ I. G. Hill and A. Kahn. Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine. *Journal of Applied Physics*, 86(8):4515–4519, 1999.

- ⁶⁰ A. Kahn, N. Koch, and W. Gao. Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(21):2529–2548, 2003.
- ⁶¹ Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A. J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T. M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.-L. Brédas, S. R. Marder, A. Kahn, and B. Kippelen. A universal method to produce low-work function electrodes for organic electronics. *Science*, 336(6079):327–332, 2012.
- ⁶² J. von Braun and G. Manz. *Deutsches Reichspatentamt Berlin*, Patent-Nr.: 595 024, 1934.
- ⁶³ J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, and W. Brütting. High fill factor and open circuit voltage in organic photovoltaic cells with diindenoperylene as donor material. *Advanced Functional Materials*, 20(24):4295–4303, 2010.
- ⁶⁴ Ashutosh Kumar Tripathi. *Structural and electronic characterization of single crystals of ambipolar organic semiconductors: diindenoperylene and diphenylanthracene*. PhD thesis, Stuttgart, 2008.
- ⁶⁵ M. Horlet, M. Kraus, W. Brütting, and A. Opitz. Diindenoperylene as ambipolar semiconductor: Influence of electrode materials and mobility asymmetry in organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 98(23):233304, 2011.
- ⁶⁶ U. Hörmann, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, and W. Brütting. Approaching the ultimate open circuit voltage in thiophene based single junction solar cells by applying diindenoperylene as acceptor. *Physica Status Solidi (RRL)*, 5(7):241–243, 2011.
- ⁶⁷ A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Münch, N. Karl, B. Krause, V. Kruppa, and H. Dosch. High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene. *Applied Physics Letters*, 81(12):2276–2278, 2002.
- ⁶⁸ A. C. Dürr, N. Koch, M. Kelsch, A. Rühm, J. Ghijsen, R. L. Johnson, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, F. Schreiber, H. Dosch, and A. Kahn. Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces. *Physical Review B*, 68(11):115428, 2003.
- ⁶⁹ Michael Münch. *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*. PhD thesis, Stuttgart, 2001.
- ⁷⁰ A. C. Dürr, F. Schreiber, M. Kelsch, and H. Dosch. Optimized preparation of cross-sectional TEM specimens of organic thin films. *Ultramicroscopy*, 98(1):51–55, 2003.
- ⁷¹ Y. Zhou, T. Taima, T. Kuwabara, and K. Takahashi. Efficient small-molecule photovoltaic cells using a crystalline diindenoperylene film as a nanostructured template. *Advanced Materials*, 25(42):6069–6075, 2013.

- ⁷² S. Grob, M. Gruber, A. N. Bartynski, U. Hörmann, T. Linderl, M. E. Thompson, and W. Brütting. Amorphous vs crystalline exciton blocking layers at the anode interface in planar and planar-mixed heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 104(21):213304, 2014.
- ⁷³ L. M. Ramaniah and M. Boero. Structural, electronic, and optical properties of the diindenoperylene molecule from first-principles density-functional theory. *Physical Review A*, 74(4):042505, 2006.
- ⁷⁴ D. Zhang, U. Heinemeyer, C. Stanciu, M. Sackrow, K. Braun, L. E. Hennemann, X. Wang, R. Scholz, F. Schreiber, and A. J. Meixner. Nanoscale spectroscopic imaging of organic semiconductor films by plasmon-polariton coupling. *Physical Review Letters*, 104(5):056601, 2010.
- ⁷⁵ D. Kurrle and J. Pflaum. Exciton diffusion length in the organic semiconductor diindenoperylene. *Applied Physics Letters*, 92(13):133306, 2008.
- ⁷⁶ P. Peumans, A. Yakimov, and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- ⁷⁷ S. Banerjee, A. P. Parhi, S. S. K. Iyer, and S. Kumar. Method of determining the exciton diffusion length using optical interference effect in Schottky diode. *Applied Physics Letters*, 94(22):223303, 2009.
- ⁷⁸ D. Yokoyama, Z. Q. Wang, Y.-J. Pu, K. Kobayashi, J. Kido, and Z. Hong. High-efficiency simple planar heterojunction organic thin-film photovoltaics with horizontally oriented amorphous donors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98:472 – 475, 2012.
- ⁷⁹ P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstien, J. P. McCauley Jr., A. B. Smith, and D. E. Cox. Orientational ordering transition in solid C_{60} . *Physical Review Letters*, 66(22):2911–2914, 1991.
- ⁸⁰ J. Gong, G. Ma, and G. Chen. Structural transitions and electrical conductivity of C_{60} films at high temperature. *Materials Research Society*, 11(8):2071–2075, 1996.
- ⁸¹ B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Sariciftci, D. Moses, and A. J. Heeger. Ultrafast spectroscopic studies of photoinduced electron transfer from semiconducting polymers to C_{60} . *Physical Review B*, 50(24):18543–18552, 1994.
- ⁸² M. K. Kelly, P. Etchegoin, D. Fuchs, W. Krätschmer, and K. Fostiropoulos. Optical transitions of C_{60} films in the visible and ultraviolet from spectroscopic ellipsometry. *Physical Review B*, 46(8):4963, 1992.
- ⁸³ V. Capozzi, G. Casamassima, G. Lorusso, A. Minafra, R. Piccolo, T. Trovato, and A. Valentini. Optical spectra and photoluminescence of C_{60} thin films. *Solid State Communications*, 98(9):853–858, 1996.

- ⁸⁴ R. W. Lof, M. A. van Veenendaal, B. Koopmans, H. T. Jonkman, and G. A. Sawatzky. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C₆₀. *Physical Review Letters*, 68(26):3924–3927, 1992.
- ⁸⁵ J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, and C. L. Wilkins. Preparation and characterization of fulleroid and methanofullerene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(3):532–538, 1995.
- ⁸⁶ C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. D. Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, and S. Sariciftci. Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters*, 340(3-4):232–236, 2001.
- ⁸⁷ David F. Kronholm and Jan C. Hummelen. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies, Kapitel 5, 155–178*. Wiley-VCH, 2008.
- ⁸⁸ Y. Sun, N. C. Giebink, H. Kanno, B. Ma, M. E. Thompson, and S. R. Forrest. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*, 440(7086):908–912, 2006.
- ⁸⁹ P. Peumans, V. Bulovic, and S. R. Forrest. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes. *Applied Physics Letters*, 76(19):2650–2652, 2000.
- ⁹⁰ P. Peumans and S. R. Forrest. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 79(1):126–128, 2001.
- ⁹¹ Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2699–2701, 1996.
- ⁹² Andreas Elschner and Stephan Kirchmeyer. *Organic Photovoltaics: Materials, Device Physics and Manufacturing Technologies*, chapter 7, pages 213–242. Wiley-VCH, 2008.
- ⁹³ Ulrich Hörmann. Characterization of planar and diffuse heterojunction solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and fullerenes. Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2009.
- ⁹⁴ D. W. Schubert and T. Dunkel. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5):314–321, 2003.
- ⁹⁵ K. E. Strawhecker, S. K. Kumar, J. F. Douglas, and A. Karim. The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films. *Macromolecules*, 34(14):4669–4672, 2001.

- ⁹⁶ G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- ⁹⁷ A. C. Boccara, D. Fournier, and J. Badoz. Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters*, 36(2):130–132, 1980.
- ⁹⁸ W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier. Photothermal deflection spectroscopy and detection. *Applied Optics*, 20(8):1333–1344, 1981.
- ⁹⁹ J. Nelson. *The Physics of Solar Cells*. World Scientific, 2003.
- ¹⁰⁰ P. Würfel. *Physics of Solar Cells*. Wiley-VCH, 2005.
- ¹⁰¹ C. H. Henry. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *Journal of Applied Physics*, 51(8):4494–4500, 1980.
- ¹⁰² W. van Roosbroeck and W. Shockley. Photon-radiative recombination of electrons and holes in germanium. *Physical Review*, 94(6):1558–1560, 1954.
- ¹⁰³ S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley-VCH, 1981.
- ¹⁰⁴ J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, and S. R. Forrest. 4.2 % efficient organic photovoltaic cells with low series resistances. *Applied Physics Letters*, 84(16):3013–3015, 2004.
- ¹⁰⁵ S. Yoo, B. Domercq, and B. Kippelen. Intensity-dependent equivalent circuit parameters of organic solar cells based on pentacene and C_{60} . *Journal of Applied Physics*, 97(10):103706, 2005.
- ¹⁰⁶ J. H. Lee, S. Cho, A. Roy, H.-T. Jung, and A. J. Heeger. Enhanced diode characteristics of organic solar cells using titanium suboxide electron transport layer. *Applied Physics Letters*, 96(16):163303, 2010.
- ¹⁰⁷ A. Polman and H. A. Atwater. Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics. *Nature Materials*, 11(3):174–177, 2012.
- ¹⁰⁸ R. S. Ohl. Light sensitive electric device including silicon, US Patent 240252, 1941.
- ¹⁰⁹ C. J. Allègre, J.-P. Poirier, E. Humler, and A. W. Hofmann. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134(3-4):515 – 526, 1995.
- ¹¹⁰ C. J. Allègre, G. Manhès, and Éric Lewin. Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters*, 185(1-2):49 – 69, 2001.
- ¹¹¹ K. H. Wedepohl. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7):1217 – 1232, 1995.

- ¹¹² M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):12–20, 2012.
- ¹¹³ M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 43). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22(1):1–9, 2014.
- ¹¹⁴ M. A. Green. The path to 25 % silicon solar cell efficiency: History of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17(3):183–189, 2009.
- ¹¹⁵ N. S. Sariciftci. *Bound neutral excitons or charged polaron pairs, Primary photoexcitations in conjugated polymers: Molecular excitons versus semiconductor band model*. World Scientific, 1997.
- ¹¹⁶ N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, and F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, 1992.
- ¹¹⁷ T. Kirchartz, J. Mattheis, and U. Rau. Detailed balance theory of excitonic and bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 78(23):235320, 2008.
- ¹¹⁸ K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs, and J. V. Manca. Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells. *Physical Review B*, 81(12):125204, 2010.
- ¹¹⁹ N. C. Giebink, G. P. Wiederrecht, M. R. Wasielewski, and S. R. Forrest. Thermodynamic efficiency limit of excitonic solar cells. *Physical Review B*, 83(19):195326, 2011.
- ¹²⁰ L. J. A. Koster, S. E. Shaheen, and J. C. Hummelen. Pathways to a new efficiency regime for organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(10):1246–1253, 2012.
- ¹²¹ C. Deibel and V. Dyakonov. Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401, 2010.
- ¹²² J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil, and V. Coropceanu. Molecular understanding of organic solar cells: The challenges. *Accounts of Chemical Research*, 42(11):1691–1699, 2009.
- ¹²³ K. Vandewal, K. Tvingstedt, J. V. Manca, and O. Inganäs. Charge-Transfer States and Upper Limit of the Open-Circuit Voltage in Polymer:Fullerene Organic Solar Cells. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6):1676–1684, 2010.
- ¹²⁴ A. Opitz, J. Wagner, W. Brütting, I. Salzmann, N. Koch, J. Manara, J. Pflaum, A. Hinderhofer, and F. Schreiber. Charge separation at molecular donor-acceptor

- interfaces: Correlation between morphology and solar cell performance. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6):1707–1717, 2010.
- ¹²⁵ D. Veldman, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen. The energy of charge-transfer states in electron donor/acceptor blends: Insight into the energy losses in organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 19(12):1939–1948, 2009.
- ¹²⁶ A. Wilke, T. Mizokuro, R.-P. Blum, J. Rabe, and N. Koch. Electronic properties of Cu-phthalocyanine/fullerene planar and bulk heterojunctions on PEDOT:PSS. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 16(6):1732–1737, 2010.
- ¹²⁷ Z. Xu, L.-M. Chen, M.-H. Chen, G. Li, and Y. Yang. Energy level alignment of poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C₆₁ butyric acid methyl ester bulk heterojunction. *Applied Physics Letters*, 95(1):013301, 2009.
- ¹²⁸ X. Gong, M. Tong, F. G. Brunetti, J. Seo, Y. Sun, D. Moses, F. Wudl, and A. J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with large open-circuit voltage: Electron transfer with small donor-acceptor energy offset. *Advanced Materials*, 23(20):2272–2277, 2011.
- ¹²⁹ M. D. Perez, C. Borek, S. R. Forrest, and M. E. Thompson. Molecular and morphological influences on the open circuit voltages of organic photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 131(26):9281–9286, 2009.
- ¹³⁰ C. W. Schlenker and M. E. Thompson. The molecular nature of photovoltage losses in organic solar cells. *Chemical Communications*, 47(13):3702–3716, 2011.
- ¹³¹ R. T. Ross. Some thermodynamics of photochemical systems. *The Journal of Chemical Physics*, 46(12):4590–4593, 1967.
- ¹³² B. P. Rand, D. P. Burk, and S. R. Forrest. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells. *Physical Review B*, 75(11):115327, 2007.
- ¹³³ C. Donolato. A reciprocity theorem for charge collection. *Applied Physics Letters*, 46(3):270–272, 1985.
- ¹³⁴ C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- ¹³⁵ N. C. Giebink and S. R. Forrest. Quantum efficiency roll-off at high brightness in fluorescent and phosphorescent organic light emitting diodes. *Physical Review B*, 77:235215, 2008.
- ¹³⁶ N. Karl. Charge carrier transport in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 133-134:649 – 657, 2003.

- ¹³⁷ A. Opitz, M. Bronner, and W. Brütting. Ambipolar charge carrier transport in mixed organic layers of phthalocyanine and fullerene. *Journal of Applied Physics*, 101(6):063709, 2007.
- ¹³⁸ J. J. Kwiatkowski, J. M. Frost, and J. Nelson. The effect of morphology on electron field-effect mobility in disordered C₆₀ thin films. *Nano Letters*, 9(3):1085–1090, 2009.
- ¹³⁹ U. Heinemeyer, R. Scholz, L. Gisslen, M. I. Alonso, J. O. Osso, M. Garriga, A. Hinderhofer, M. Kytka, S. Kowarik, A. Gerlach, and F. Schreiber. Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films. *Physical Review B*, 78(8):085210, 2008.
- ¹⁴⁰ L. Goris, K. Haenen, M. Nesládek, P. Wagner, D. Vanderzande, L. Schepper, J. D’haen, L. Lutsen, and J. Manca. Absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications investigated by photothermal deflection spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 40(6):1413–1418, 2005.
- ¹⁴¹ L. J. Goris, K. Haenen, M. Nesladek, A. Poruba, M. Vanecek, P. Wagner, L. J. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, and L. De Schepper. Low-level optical absorption phenomena in organic thin films for solar cell applications investigated by highly sensitive photocurrent and photothermal techniques. *Proceedings SPIE - Organic Optoelectronics and Photonics*, 5464:372–381, 2004.
- ¹⁴² T. Gotoh, S. Nonomura, H. Watanabe, S. Nitta, and D. Han. Temperature dependence of the optical-absorption edge in C₆₀ thin Films. *Physical Review B*, 58(15):10060–10063, 1998.
- ¹⁴³ U. Hörmann, J. Kraus, M. Gruber, C. Schuhmair, T. Linderl, S. Grob, S. Kapfinger, K. Klein, M. Stutzman, H. J. Krenner, and W. Brütting. Quantification of energy losses in organic solar cells from temperature-dependent device characteristics. *Physical Review B*, 88(23):235307, 2013.
- ¹⁴⁴ D. Chirvase, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi, V. Dyakonov, and J. C. Hummelen. Temperature dependent characteristics of poly(3 hexylthiophene)-fullerene based heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(6):3376–3383, 2003.
- ¹⁴⁵ V. Dyakonov. Mechanisms controlling the efficiency of polymer solar cells. *Applied Physics A*, 79(1):21–25, 2004.
- ¹⁴⁶ W. J. Potscavage, S. Yoo, and B. Kippelen. Origin of the open-circuit voltage in multilayer heterojunction organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 93(19):193308, 2008.
- ¹⁴⁷ D. Rauh, A. Wagenpfahl, C. Deibel, and V. Dyakonov. Relation of open circuit voltage to charge carrier density in organic bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 98(13):133301, 2011.

- ¹⁴⁸ T. Kirchartz, K. Taretto, and U. Rau. Efficiency limits of organic bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(41):17958–17966, 2009.
- ¹⁴⁹ Y. Yi, V. Coropceanu, and J.-L. Brédas. Exciton-dissociation and charge-recombination processes in pentacene/C₆₀ solar cells: Theoretical insight into the impact of interface geometry. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43):15777–15783, 2009.
- ¹⁵⁰ A. K. Thakur, G. Wantz, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, and L. Hirsch. Temperature dependence of open-circuit voltage and recombination processes in polymer-fullerene based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(8):2131 – 2135, 2011.
- ¹⁵¹ A. Manor and E. A. Katz. Open-circuit voltage of organic photovoltaics: Implications of the generalized Einstein relation for disordered semiconductors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97:132 – 138, 2012.
- ¹⁵² M. Gruber, M. Rawolle, J. Wagner, D. Magerl, U. Hörmann, J. Perlich, S. V. Roth, A. Opitz, F. Schreiber, P. Müller-Buschbaum, and W. Brütting. Correlating structure and morphology to device performance of molecular organic donor-Acceptor photovoltaic cells based on diindenoperylene (DIP) and C₆₀. *Advanced Energy Materials*, 3(8):1075–1083, 2013.
- ¹⁵³ D. Qin, P. Gu, R. S. Dhar, S. G. Razavipour, and D. Ban. Measuring the exciton diffusion length of C₆₀ in organic planar heterojunction solar cells. *Physica Status Solidi A*, 208(8):1967–1971, 2011.
- ¹⁵⁴ R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest. Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. *Journal of Applied Physics*, 105(5):053711, 2009.
- ¹⁵⁵ H. L. Kwok. Carrier Mobility in Organic Semiconductor Thin Films. *Reviews on Advanced Materials Science*, 5(1):62–66, 2003.
- ¹⁵⁶ R. W. I. de Boer, A. F. Stassen, M. F. Craciun, C. L. Mulder, A. Molinari, S. Rogge, and A. F. Morpurgo. Ambipolar Cu- and Fe-phthalocyanine single-crystal field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 86(26):262109, 2005.
- ¹⁵⁷ R. A. Street, M. Schoendorf, A. Roy, and J. H. Lee. Interface state recombination in organic solar cells. *Physical Review B*, 81(20):205307, 2010.
- ¹⁵⁸ A. Foertig, A. Wagenpfahl, T. Gerbich, D. Cheyns, V. Dyakonov, and C. Deibel. Nongeminate recombination in planar and bulk heterojunction organic solar cells. *Advanced Energy Materials*, 2(12):1483–1489, 2012.
- ¹⁵⁹ J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. Greenham, E. A. Marseglia, R. Friend, S. C. Moratti, and A. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature*, 376(6540):498–500, 1995.

- ¹⁶⁰ T. Tsuzuki, Y. Shirota, J. Rostalski, and D. Meissner. The effect of fullerene doping on photoelectric conversion using titanyl phthalocyanine and a perylene pigment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 61(1):1 – 8, 2000.
- ¹⁶¹ A. Hinderhofer and F. Schreiber. Organic-organic heterostructures: Concepts and applications. *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 13(3):628–643, 2012.
- ¹⁶² A. C. Dürr, F. Schreiber, K. A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch, and B. Struth. Rapid roughening in thin film growth of an organic semiconductor (diindenoperylene). *Physical Review Letters*, 90(1):016104, 2003.
- ¹⁶³ S. Kowarik, A. Gerlach, S. Sellner, L. Cavalcanti, O. Konovalov, and F. Schreiber. Real-time X-ray diffraction measurements of structural dynamics and polymorphism in diindenoperylene growth. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 95(1):233–239, 2009.
- ¹⁶⁴ P. Müller-Buschbaum. Grazing incidence small-angle X-ray scattering: an advanced scattering technique for the investigation of nanostructured polymer films. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 376(1):3–10, 2003.
- ¹⁶⁵ G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports*, 64(8):255–380, 2009.
- ¹⁶⁶ S. V. Roth, R. Döhrmann, M. Dommach, M. Kuhlmann, I. Kröger, R. Gehrke, H. Walter, C. Schroer, B. Lengeler, and P. Müller-Buschbaum. Small-angle options of the upgraded ultrasmall-angle x-ray scattering beamline BW4 at HASYLAB. *Review of Scientific Instruments*, 77(8):085106, 2006.
- ¹⁶⁷ R. Lazzari. IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands. *Journal of Applied Crystallography*, 35(4):406–421, 2002.
- ¹⁶⁸ G. Kaune, M. A. Ruderer, E. Metwalli, W. Wang, S. Couet, K. Schlage, R. Röhlberger, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. In situ GISAXS study of gold film growth on conducting polymer films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2):353–360, 2009.
- ¹⁶⁹ J. Huang, J. Yu, H. Lin, and Y. Jiang. Detailed analysis of bathocuproine layer for organic solar cells based on copper phthalocyanine and C₆₀. *Journal of Applied Physics*, 105(7):073105, 2009.
- ¹⁷⁰ T. Osasa, S. Yamamoto, and M. Matsumura. Photocurrents generated under forward biases in organic thin-film solar cells with organic heterojunction structure. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(4B):3762–3765, 2006.

- ¹⁷¹ A. Hinderhofer, T. Hosokai, K. Yonezawa, A. Gerlach, K. Kato, K. Broch, C. Frank, J. Novák, S. Kera, N. Ueno, and F. Schreiber. Post-growth surface smoothing of thin films of diindenoperylene. *Applied Physics Letters*, 101(3):033307, 2012.
- ¹⁷² P. Müller-Buschbaum and M. Stamm. Correlated roughness, long-range correlations, and dewetting of thin polymer films. *Macromolecules*, 31(11):3686–3692, 1998.
- ¹⁷³ P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, and M. Stamm. Decay of interface correlation in thin polymer films. *Macromolecules*, 31(26):9265–9272, 1998.
- ¹⁷⁴ B. Ray, M. S. Lundstrom, and M. A. Alam. Can morphology tailoring improve the open circuit voltage of organic solar cells? *Applied Physics Letters*, 100(1):013307, 2012.
- ¹⁷⁵ M. Hirade and C. Adachi. Small molecular organic photovoltaic cells with exciton blocking layer at anode interface for improved device performance. *Applied Physics Letters*, 99(15):153302, 2011.
- ¹⁷⁶ J. Tittel and C. Luethy. Plasmonenresonanzsensor, insbesondere für die Biosensorik, 2002. DE Patent App. DE2,000,155,655.
- ¹⁷⁷ D. Rainwater, A. Kerkhoff, K. Melin, J. C. Soric, G. Moreno, and A. Alù. Experimental verification of three-dimensional plasmonic cloaking in free-space. *New Journal of Physics*, 14(1):013054, 2012.
- ¹⁷⁸ R. H. Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106:874–881, 1957.
- ¹⁷⁹ H. Raether. *Surface plasmons on smooth and rough surface and on gratings*. Springer, 1988.
- ¹⁸⁰ R. P. Van Duyne. Molecular plasmonics. *Science*, 306(5698):985–986, 2004.
- ¹⁸¹ D. Pines and D. Bohm. A collective description of electron interactions: II. Collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85(2):338–353, 1952.
- ¹⁸² D. Pines. Collective energy losses in solids. *Review of Modern Physics*, 28(3):184–198, 1956.
- ¹⁸³ M. C. Gwinner, E. Koroknay, L. Fu, P. Patoka, W. Kandulski, M. Giersig, and H. Giesen. Periodic large-area metallic split-ring resonator metamaterial fabrication based on shadow nanosphere lithography. *Small*, 5(3):400–406, 2009.
- ¹⁸⁴ U. Leonhardt. Optical metamaterials: Invisibility cup. *Nature Photonics*, 1(4):207–208, 2007.

- ¹⁸⁵ Markus Leitz. RSim programm - Reflectivity simulation of a multilayer system. <http://boptics.de/rsim.html>.
- ¹⁸⁶ Pochi Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley-VCH., 1988.
- ¹⁸⁷ Jörg Frischeisen. *Light extraction in organic light-emitting diodes*. PhD thesis, Universität Augsburg, 2011.
- ¹⁸⁸ W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3: Elektrodynamik*. Springer, 2004.
- ¹⁸⁹ W. Demtröder. *Experimentalphysik 2. Elektrizität und Optik*. Springer, 2006.
- ¹⁹⁰ J. R. Sambles, G. W. Bradbery, and F. Yang. Optical excitation of surface plasmons: An introduction. *Contemporary Physics*, 32(3):173–183, 1991.
- ¹⁹¹ S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- ¹⁹² A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik*, 216(4):398–410, 1968.
- ¹⁹³ E. Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23:2135, 1968.
- ¹⁹⁴ E. Kretschmann. Decay of non radiative surface plasmons into light on rough silver films. Comparison of experimental and theoretical results. *Optics Communications*, 6(2):185 – 187, 1972.
- ¹⁹⁵ W. L. Barnes. Fluorescence near interfaces: The role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics*, 45(4):661–699, 1998.
- ¹⁹⁶ Michael Mayr. Untersuchung von Oberflächenplasmonen in organischen Solarzellen. Master's thesis, Universität Augsburg, 2013.
- ¹⁹⁷ W. H. Weber and G. W. Ford. Optical electric-field enhancement at a metal surface arising from surface-plasmon excitation. *Optics Letters*, 6(3):122–124, 1981.
- ¹⁹⁸ G. Winter and W. L. Barnes. Emission of light through thin silver films via near-field coupling to surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 88(5):051109, 2006.
- ¹⁹⁹ S. Hayashi, K. Kozaru, and K. Yamamoto. Enhancement of photoelectric conversion efficiency by surface plasmon excitation: A test with an organic solar cell. *Solid State Communications*, 79(9):763–767, 1991.
- ²⁰⁰ T. Kume, S. Hayashi, H. Ohkuma, and K. Yamamoto. Enhancement of photoelectric conversion efficiency in copper phthalocyanine solar cell: White light excitation of surface plasmon polaritons. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(12A):6448–6451, 1995.

- ²⁰¹ J. Frischeisen, Q. Niu, A. Abdellah, J. B. Kinzel, R. Gehlhaar, G. Scarpa, C. Adachi, P. Lugli, and W. Brütting. Light extraction from surface plasmons and waveguide modes in an organic light-emitting layer by nanoimprinted gratings. *Optics Express*, 19(S1):A7–A19, 2011.
- ²⁰² S. Wedge, I. R. Hooper, I. Sage, and W. L. Barnes. Light emission through a corrugated metal film: The role of cross-coupled surfaceplasmon polaritons. *Physical Review B*, 69(24):245418, 2004.
- ²⁰³ W. L. Barnes, W. A. Murray, J. Dintinger, E. Devaux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon polaritons and their role in the enhanced transmission of light through periodic arrays of subwavelength holes in a metal film. *Physical Review Letter*, 92(10):107401, 2004.
- ²⁰⁴ J. Dintinger, S. Klein, F. Bustos, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen. Strong coupling between surface plasmon-polaritons and organic molecules in subwavelength hole arrays. *Physical Review B*, 71(3):035424, 2005.
- ²⁰⁵ C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.
- ²⁰⁶ C. L. Haynes and R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(24):5599–5611, 2001.
- ²⁰⁷ H. Fredriksson, Y. Alaverdyan, A. Dmitriev, C. Langhammer, D. S. Sutherland, M. Zäch, and B. Kasemo. Hole-mask colloidal lithography. *Advanced Materials*, 19(23):4297–4302, 2007.
- ²⁰⁸ J. Zhang, Y. Li, X. Zhang, and B. Yang. Colloidal self-assembly meets nanofabrication: From two-dimensional colloidal crystals to nanostructure arrays. *Advanced Materials*, 22(38):4249–4269, 2010.
- ²⁰⁹ Y.-H. Ho, K.-Y. Chen, S.-W. Liu, Y.-T. Chang, D.-W. Huang, and P.-K. Wei. Transparent and conductive metallic electrodes fabricated by using nanosphere lithography. *Organic Electronics*, 12(6):961–965, 2011.
- ²¹⁰ Nicolas Vogel. *Surface Patterning with Colloidal Monolayers*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- ²¹¹ Björn Gallheber. Plasmonische Nanostrukturen für organische Solarzellen. Master’s thesis, Universität Augsburg, 2013.
- ²¹² M. Choi, S. H. Lee, Y. Kim, S. B. Kang, J. Shin, M. H. Kwak, K.-Y. Kang, Y.-H. Lee, N. Park, and B. Min. A terahertz metamaterial with unnaturally high refractive index. *Nature*, 470(7334):369–373, 2011.
- ²¹³ V. M. Shalaev. Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics*, 1(1):41–48, 2007.

- ²¹⁴ H.-Y. Hsueh, H.-Y. Chen, M.-S. She, C.-K. Chen, R.-M. Ho, S. Gwo, H. Hasegawa, and E. L. Thomas. Inorganic gyroid with exceptionally low refractive index from block copolymer templating. *Nano Letters*, 10(12):4994–5000, 2010.
- ²¹⁵ C. Lü and B. Yang. High refractive index organic-inorganic nanocomposites: design, synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry*, 19:2884–2901, 2009.
- ²¹⁶ H. Aouani, J. Wenger, D. Gérard, H. Rigneault, E. Devaux, T. W. Ebbesen, F. Mahdavi, T. Xu, and S. Blair. Crucial role of the adhesion layer on the plasmonic fluorescence enhancement. *ACS Nano*, 3(7):2043–2048, 2009.
- ²¹⁷ John D. Jackson. *Classical Electrodynamics, 3te Auflage*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- ²¹⁸ A.-I. Henry, J. M. Bingham, E. Ringe, L. D. Marks, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne. Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(19):9291–9305, 2011.
- ²¹⁹ M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, and L. M. Liz-Marzan. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9):1783–1791, 2008.
- ²²⁰ N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy. Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template. *Advanced Materials*, 13(18):1389–1393, 2001.
- ²²¹ B. Nikoobakht and M. A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10):1957–1962, 2003.
- ²²² H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi, and K. Miyano. Resonant light scattering from metal nanoparticles: Practical analysis beyond Rayleigh approximation. *Applied Physics Letters*, 83(22):4625–4627, 2003.
- ²²³ Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides. Unconventional methods for fabricating and patterning nanostructures. *Chemical Reviews*, 99(7):1823–1848, 1999.
- ²²⁴ E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. Van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, and M. Käll. Controlling plasmon line shapes through diffractive coupling in linear arrays of cylindrical nanoparticles fabricated by electron beam lithography. *Nano Letters*, 5(6):1065–1070, 2005.
- ²²⁵ C. Vieu, F. Carcenac, A. Pépin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois. Electron beam lithography: Resolution limits and applications. *Applied Surface Science*, 164(1-4):111 – 117, 2000.

- ²²⁶ R. Gupta, M. J. Dyer, and W. A. Weimer. Preparation and characterization of surface plasmon resonance tunable gold and silver films. *Journal of Applied Physics*, 92(9):5264–5271, 2002.
- ²²⁷ A. J. Morfa, K. L. Rowlen, T. H. Reilly, III, M. J. Romero, and J. van de Lagemaat. Plasmon-enhanced solar energy conversion in organic bulk heterojunction photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 92(1):013504, 2008.
- ²²⁸ B. Wu, T. Z. Oo, X. Li, X. Liu, X. Wu, E. K. L. Yeow, H. J. Fan, N. Mathews, and T. C. Sum. Efficiency enhancement in bulk-heterojunction solar cells integrated with large-area Ag nanotriangle arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(28):14820–14825, 2012.
- ²²⁹ W.-J. Yoon, K.-Y. Jung, J. Liu, T. Duraisamy, R. Revur, F. L. Teixeira, S. Sengupta, and P. R. Berger. Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):128 – 132, 2010.
- ²³⁰ B. Bernardo, D. Cheyns, B. Verreert, R. Schaller, B. Rand, and N. Giebink. Delocalization and dielectric screening of charge transfer states in organic photovoltaic cells. *Nature Communications*, 5(2):3245, 2014.
- ²³¹ L. Sebastian, G. Weiser, and H. Bässler. Charge transfer transitions in solid tetracene and pentacene studied by electroabsorption. *Chemical Physics*, 61(1-2):125 – 135, 1981.
- ²³² A. Tada, Y. Geng, Q. Wei, K. Hashimoto, and K. Tajima. Tailoring organic heterojunction interfaces in bilayer polymer photovoltaic devices. *Nature Materials*, 10(6):450–455, 2011.
- ²³³ L. Barnea-Nehoshtan, P. K. Nayak, A. Shu, T. Bendikov, A. Kahn, and D. Cahen. Enhancing the tunability of the open-circuit voltage of hybrid photovoltaics with mixed molecular monolayers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(4):2317–2324, 2014.
- ²³⁴ C. Trinh, K. O. Kirlikovali, A. N. Bartynski, C. J. Tassone, M. F. Toney, G. F. Burkhard, M. D. McGehee, P. I. Djurovich, and M. E. Thompson. Efficient energy sensitization of C₆₀ and application to organic photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 135(32):11920–11928, 2013.
- ²³⁵ C. Trinh, K. Kirlikovali, S. Das, M. E. Ener, H. B. Gray, P. Djurovich, S. E. Bradforth, and M. E. Thompson. Symmetry-breaking charge transfer of visible light absorbing systems: Zinc dipyrins. *The Journal of Physical Chemistry C*, early access, 2014.

Publikationen

- J. Wagner, M. Gruber, A. Hinderhofer, A. Wilke, B. Bröker, J. Frisch, P. Amsalem, A. Vollmer, A. Opitz, N. Koch, F. Schreiber, W. Brütting, *High fill factor and open circuit voltage in organic photovoltaic cells with diindenoperylene as donor material*, Adv. Func. Mater. **20**, 4295-4303 (2010).
- U. Hörmann, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, W. Brütting, *Approaching the ultimate open circuit voltage in thiophene based single junction solar cells by applying diindenoperylene as acceptor*, phys. stat. sol RRL **5**, 241-243 (2011).
- M. Gruber, J. Wagner, K. Klein, U. Hörmann, A. Opitz, M. Stutzmann and W. Brütting, *Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-Acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C₆₀-Based Planar Heterojunction Devices*, Adv. Energy. Mater. **2**, 1100-1108 (2012).
- J. Wagner, M. Gruber, A. Wilke, Y. Tanaka, K. Topczak, A. Steindamm, U. Hörmann, A. Opitz, Y. Nakayama, H. Ishii, J. Pflaum, N. Koch and W. Brütting, *Identification of different origins for s-shaped current voltage characteristics in planar heterojunction organic solar cells*, J. Appl. Phys. **111**, 054509 (2012).
- A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn and N. Koch, *Correlation between interface energetics and open circuit voltage in organic photovoltaic cells*, Appl. Phys. Lett. **101**, 233301 (2012).
- M. Gruber, M. Rawolle, J. Wagner, D. Magerl, U. Hörmann, J. Perlich, S. V. Roth, A. Opitz, F. Schreiber, P. Müller-Buschbaum and W. Brütting, *Correlating Structure and Morphology to Device Performance of Molecular Organic Donor-Acceptor Photovoltaic Cells Based on Diindenoperylene (DIP) and C₆₀*, Adv. Energy Mater. **3**, 1075-1083 (2013).
- U. Hörmann, J. Kraus, M. Gruber, C. Schuhmair, T. Linderl, S. Grob, S. Kapfinger, K. Klein, M. Stutzman, H. J. Krenner, and W. Brütting, *Quantification of energy losses in organic solar cells from temperature-dependent device characteristics*, Phys. Rev. B **88**, 235307 (2013).

- S. Grob, M. Gruber, A. N. Bartynski, U. Hörmann, T. Linderl, M. E. Thompson, W. Brütting, *Amorphous vs crystalline exciton blocking layers at the anode interface in planar and planar-mixed heterojunction organic solar cells*, Appl. Phys. Lett. **104**, 213304 (2014).